

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Нагірняк Світлана Валеріївна

УДК 546.814-31+546.05+621.315.592

ДИСЕРТАЦІЯ

**Наноструктури SnO₂ різної морфології: синтез, властивості,
застосування**

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

С.В. Нагірняк

Науковий керівник Донцова Тетяна Анатоліївна, кандидат хімічних наук, доцент

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Нагірняк С.В. Наноструктури SnO₂ різної морфології: синтез, властивості, застосування. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 «Технологія неорганічних речовин». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена одержанню наноструктур стануму (IV) оксиду різної морфології, встановленню технологічних особливостей їх синтезу та дослідженню їх фізико-хімічних властивостей з метою подальшого використання як чутливі матеріали для металоксидних хеморезистивних газових сенсорів.

В роботі розглянуто вплив методів (термічного, золь-гель, паро-газового транспорту) на структуру та морфологію порошків стануму (IV) оксиду. Дослідження зразків стануму (IV) оксиду, синтезованих різними методами, свідчать, що використані методи дозволяють отримувати нанорозмірні частинки SnO₂ і, відповідно до результатів рентгенівського аналізу, у всіх зразках має місце утворення чистої фази стануму (IV) оксиду. Проте, найбільш перспективним є метод паро-газового транспорту (CVD), яким одержуються монокристали SnO₂ високого ступеня кристалічності, а порошки на їх основі мають більші значення питомої поверхні та характеризуються кращими адсорбційними властивостями. Тому способом синтезу наноструктурних порошків SnO₂ було обрано метод паро-газового транспорту.

У результаті проведених досліджень щодо впливу температури, складу газового середовища та швидкості нагріву при використанні CVD-методу винайдено технологічні особливості синтезу нанорозмірного та ниткоподібного SnO₂. Встановлено, що: чиста фаза SnO₂ утворюється за температури 1123 К; дозування кисню до газу-носія у кількості 5 % об. приводить до зміни морфології частинок SnO₂ з круглястих до частинок витягнутої пластинчастої форми; зменшення швидкості нагріву печі з 80 град/хв до 20 град/хв змінює морфологію

стануму (IV) оксиду від нанорозмірних до ниткоподібних наноструктур; з підвищенням температури з 1123 до 1323 К товщина ниток SnO_2 збільшується.

Проведено порівняння характеристик нанорозмірного і ниткоподібного SnO_2 і показано, що наноструктури SnO_2 різняться не лише візуально, але й мають відмінності у фізико-хімічних властивостях. Зокрема різняться інтенсивністю піків на дифрактограмах, значеннями питомої поверхні та у випадку ниткоподібного SnO_2 , наявністю сильної смуги коливань з максимумом за значення хвильового числа 563 см^{-1} , що характерно для ІЧ-спектрів одновимірних структур SnO_2 .

Дослідженням оптичних характеристик модифікованих і немодифікованих зразків нанорозмірного стануму (IV) оксиду та одновимірних наноструктур SnO_2 свідчить, що зразки ниткоподібного стануму (IV) оксиду значно інтенсивніше поглинають УФ-випромінювання в порівнянні з нанорозмірними зразками SnO_2 . Визначені значення ширини забороненої зони для нанорозмірних та ниткоподібних наноструктур SnO_2 знаходяться в діапазоні від 3,85 до 4,2 еВ та від 2,8 до 3,4 еВ, відповідно. Отже, нанорозмірні порошки характеризуються трохи завищеними значеннями ширини забороненої зони, а для ниткоподібних структур значення ширини забороненої зони дещо нижче теоретичного його значення. Таким чином, морфологія частинок стануму (IV) оксиду безпосередньо впливає на оптичні властивості, а додавання аргентуму призводить до зменшення значень ширини забороненої зони у всіх випадках.

Порівняння вольт-амперних характеристик нанорозмірного та ниткоподібного стануму (IV) оксиду вказує на різний характер кривих внаслідок відмінностей у морфології наноструктур SnO_2 . Для нанорозмірного SnO_2 при всіх температурах спостерігаються неомічні залежності, що характерно для напівпровідникових матеріалів. В той час як ниткоподібний SnO_2 характеризується омічними (лінійними) вольт-амперними кривими, які є типовими для речовин з металічними властивостями.

Розраховані з одержаних даних величини опору свідчать, що нанорозмірний та ниткоподібний зразки стануму (IV) оксиду відрізняються за

величиною електричного опору, причому для одновимірного зразку за всіх температур значення опору знаходяться в діапазоні $13 \div 28$ МОм. Електричний опір нанорозмірного зразку зменшується від 10^2 МОм до 10 МОм з підвищенням температури від 303 до 463 К і за 423 К наближається за значеннями до ниткоподібного SnO_2 .

Крім того, наноструктури SnO_2 різняться характером температурних залежностей опору. Для нанорозмірного SnO_2 значення опору зменшується з підвищенням температури, що характерно для напівпровідникових матеріалів, а температурні залежності електричного опору ниткоподібного SnO_2 проходять через максимум: найвищі значення електричного опору ниткоподібного зразку спостерігаються за температур $373 \div 423$ К.

При дослідженні електричних властивостей зразків стануму (IV) оксиду, модифікованих аргентумом, виявлено відсутність лінійної залежності між величиною електричного опору та кількістю внесеного модифікатора, як для нанорозмірного, так і ниткоподібного SnO_2 . Зі збільшенням вмісту аргентуму значення опору для модифікованих порошків нанорозмірного стануму (IV) оксиду проходить через максимум. А внесення аргентуму в кількості більше 5% спричинює зміну характеру вольт-амперних кривих. У випадку ниткоподібного SnO_2 , значення електричного опору зростає з внесенням аргентуму, проте не залежить від вмісту модифікатору.

Розраховані значення чутливості зразків SnO_2 свідчать, що серед немодифікованих порошків стануму (IV) оксиду вищі значення відгуку до ацетону має ниткоподібний SnO_2 . Серед модифікованих порошків SnO_2 найвищий сенсорний відгук притаманний нанорозмірному стануму (IV) оксиду з вмістом аргентуму 10% мас. При цьому для ниткоподібних зразків SnO_2 модифікування призводить до погіршення чутливості по відношенню до ацетону. Отримані дані відносно впливу модифікатору на чутливість порошків стануму (IV) оксиду до ацетону узгоджуються з результатами щодо впливу аргентуму на значення електричного опору нанорозмірного та одновимірного SnO_2 .

Розроблено технологічну схему синтезу наноструктур стануму (IV) оксиду методом паро-газового транспорту для їх використання як чутливі шари хеморезистивних газових сенсорів. Згідно запропонованої технологічної схеми складено матеріальний й тепловий баланс та здійснено вибір обладнання.

Проведено техніко-економічну оцінку собівартості одержання наноструктур стануму (IV) оксиду різної морфології методом паро-газового транспорту. Собівартість нанорозмірного SnO_2 становить 4268,8 грн за 1 кг; ниткоподібного – 12806,4 грн за 1 кг.

Новизна роботи полягає в наступному. Уперше зі стануму (II) оксалату методом паро-газового транспорту (CVD) отримано монокристалічні наноструктури SnO_2 .

Запропоновано методику синтезу наноструктур стануму (IV) оксиду, яка дозволяє за рахунок варіювання типу прекурсору та швидкості досягнення заданої температури одержувати в процесі синтезу монокристали SnO_2 різної морфології.

Уперше співставлені фізико-хімічні властивості нанорозмірного та ниткоподібного стануму (IV) оксиду, отриманих методом паро-газового транспорту, та виявлено, що при переході від нанорозмірних до ниткоподібних наноструктур SnO_2 змінюються не лише їхні структурні характеристики, але й деякі фізичні властивості.

Модифікування монокристалів стануму (IV) оксиду аргентумом з наступним визначенням їхніх фізико-хімічних властивостей привело до висновку, що при додаванні аргентуму до нанорозмірного SnO_2 відбувається збільшення величини відгуку на ацетон. Порівняльний аналіз свідчить, що при модифікуванні ниткоподібних структур стануму (IV) оксиду втрачається їхня чутливість. Таким чином, вплив морфології SnO_2 має більшу значущість, ніж дія модифікатора.

Наукові положення, а також результати експериментальних досліджень використано в навчальному курсі «Сучасні неорганічні технології в промисловості та охороні довкілля» при підготовці магістрів на кафедрі ТНР, В

та ЗХТ КПІ ім. Ігоря Сікорського за спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних речовин» із двома відповідними актами впровадження лабораторних робіт у навчальний процес. Практичні результати роботи захищено 3 патентами України на корисну модель.

Чутливість дослідних зразків стануму (IV) оксиду випробувано на ТОВ «УКРХІМАНАЛІЗ» та НТЦ «Укрводбезпека», що підтверджено відповідними актами впровадження.

Ключові слова: стануму (IV) оксид, нанорозмірні та ниткоподібні наноструктури, метод CVD, напівпровідники, газовий сенсор, модифікування, ширина забороненої зони, вольт-амперні характеристики, чутливість.

Список публікацій здобувача

1. Нагірняк С.В., Донцова Т.А., Астрелін І.М., Алексєєв О.Ф., Романенко Ю.М. (2012). Синтез і характеристика нанодисперсних порошків оксиду стануму (IV) з оксалату стануму (II). Наукові вісті НТУУ «КПІ». Хімічні технології, 2, 151-155 (Особистий внесок – проведення синтезу нанодисперсних порошків SnO_2 та аналіз даних, одержаних при визначенні їх структури і морфології).

2. Dontsova T.A., Ivanenko I.M., Astrelin I.M., Nagirnyak S.V. (2014). Stabilization of nanoscale tin (IV) oxide on the surface of carbon nanotubes. Journal of Electrical Engineering, 2, 34-38 (Особистий внесок – проведення синтезу нанокompозитів SnO_2 з вуглецевими нанотрубками та аналіз даних, одержаних при визначенні їх структури і морфології).

3. Nagirnyak, S.V., Dontsova T.A., Astrelin I.M. (2015). One-dimensional tin (IV) oxide nanostructures as gas-sensing materials. Наукові вісті НТУУ «КПІ». Хімічні технології, 5, 119-128 (Особистий внесок – критичний аналіз наноструктур SnO_2 для застосування в чутливих шарах газових сенсорів).

4. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2016). Синтез и свойства допированного и недопированного станума (IV) оксида. Journal of Scientific Research, 1(13)-V.ІІ, 881-889 (Особистий внесок – проведення досліджень

оптичних властивостей немодифікованого та модифікованих аргентумом порошків SnO_2).

5. Nagirnyak, S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A., Astrelin I.M. (2016). The effect of the synthesis conditions on morphology of tin (IV) oxide obtained by vapor transport method. *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications*, 183, 331-342 (Особистий внесок – обговорення результатів, написання статті).

6. Nagirnyak S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A., Astrelin I.M. (2016). Synthesis and characteriyation of tin (IV) oxide obtained by chemical vapor deposition method. *NanoScale Research Letters*, 11:343, 1-7 (Особистий внесок – обговорення результатів, написання статті).

7. Nagirnyak S., Zhorov V., Dontsova T., Astrelin I. (2016). Electrical properties of pure and Ag-doped SnO_2 nanostructures obtained be chemical vapor deposition technique. *Nano Studies*, 13, 233-240 (Особистий внесок – проведення досліджень електричних характеристик немодифікованого та модифікованих аргентумом порошків SnO_2).

8. Dontsova T.A., Nagirnyak S.V., Zhorov V.V., Yasiievych Y.V. (2017). SnO_2 nanostructures: effect of processing parameters on their structural and functional properties. *NanoScale Research Letters*, 12:332, 1-7 (Особистий внесок – проведення синтезу нанодисперсних порошків SnO_2 , аналіз даних, одержаних при визначенні їх структури і морфології, проведення досліджень електричних характеристик синтезованих порошків SnO_2).

9. Nagirnyak S., Dontsova T. (2017). Effect of modification/doping on gas sensing properties of SnO_2 . *Nano Research & Applications*, 2:8, 1-5 (Особистий внесок – критичний аналіз наукових публікацій щодо впливу та механізмів допування і модифікування на сенсорні властивості SnO_2).

10. Пат. на корисну модель 73357, UA, МПК C01G 19/00. Спосіб синтезу нанокompозиту оксид стануму (IV) – багатошарові вуглецеві нанотрубки (БШВНТ).: Донцова Т.А. (UA), Іваненко І.М. (UA), Астрелін І.М. (UA), Нагірняк С.В. (UA), Гамдзій М.О. (UA), Кузьменко В.В. (UA). – заявл. 16.02.2012, опубл.

25.09.2012, бюл. №18. – 5 с (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні формули винаходу)

11. Пат. на корисну модель 98761, UA, МПК C01G 19/00. Спосіб синтезу нанодисперсного стануму (IV) оксиду.: Нагірняк С.В. (UA), Донцова Т.А. (UA), Астрелін І.М. (UA). – заявл. 17.10.2014, опубл. 12.05.2015, бюл. №9. – 6 с (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні формули винаходу).

12. Пат. на корисну модель 110032, UA, МПК C01G 19/02. Спосіб синтезу одновимірних наноструктур стануму (IV) оксиду.: Люц В.А. (UA), Нагірняк С.В. (UA), Донцова Т.А. (UA). – заявл. 09.03.2016, опубл. 26.09.2016, бюл. №18. – 4 с (Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні формули винаходу).

13. Nagirnyak, S.V., Dontsova T.A. (2015). Ways for improvement selectivity of semiconductor gas sensors. Молодий вчений, 10(25)-1, 15-17 (Особистий внесок – критичний аналіз наукових публікацій щодо шляхів покращення чутливості напівпровідникових газових сенсорів).

14. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2015). Оптичні властивості наночастинок стануму (IV) оксиду, отриманих CVD методом. Молодий вчений, 12(27)-1, 61-64 (Особистий внесок – проведення синтезу нанодисперсних порошків SnO_2 та аналіз даних, одержаних при визначенні їх структурних та оптичних властивостей).

15. Nagirnyak S., Dontsova T. (2017). Gas sensor device creation. IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017), P.1, 333-336 (Особистий внесок – критичний аналіз наукових публікацій щодо технології створення сенсорних елементів).

16. Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2011). Синтез і структура нанокompозитів оксид олова - багатошарові вуглецеві нанотрубки. *Збірка тез доповідей 5 Міжнародної конференції "Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур"*, Харків, 163-165.

17. Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2012). Синтез ультрадисперсного оксиду стануму (IV) золь-гель -методом. *Збірка тез доповідей IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 45.

18. Нагірняк С.В., Донцова Т.А., Іваненко І.Н. (2012). Синтез нанодисперсного оксида олова термическим методом. *Сборник тезисов докладов Международной молодежной конференции Нано и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах*, Россия, Казань.

19. Нагірняк С.В., Донцова Т.А., Іваненко І.М. (2013). Вплив сульфуру на питому площу поверхні порошків стануму (IV) оксиду. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології"*, Дніпропетровськ, 35-36.

20. Nagirnyak S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A. (2014). Fabrication of SnO_2 from SnC_2O_4 by chemical vapor deposition. *Abstract Book of 2nd International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, Lviv, 238.

21. Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2014). Газові сенсори на основі 1D наноструктур. *Збірка тез доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції "Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво"*, Шостка, 109-110.

22. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2014). Синтез монокристалічного оксиду стануму (IV) CVD методом. *Збірка тез доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції "Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво"*, Шостка, 105.

23. Nagirnyak S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A. (2015). Characterization of SnO_2 obtained using different precursors by CVD method. *Збірка тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології"*, Дніпропетровськ, 13-14.

24. Nagirnyak, S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A. (2015). Synthesis of one dimensional SnO_2 nanostructures by chemical vapor deposition. *Збірка тез доповідей*

VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології", Дніпропетровськ, 17-18.

25. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2015). Синтез 1D структур стануму (IV) оксиду. *Збірка тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології", Дніпропетровськ, 151.*

26. Nagirnyak, S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A. (2015). The temperature influence on the morphology of SnO₂ nanostructures obtained by vapor transport method. *Abstract Book of 3rd International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials", Lviv, 154.*

27. Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2016). Засоби моніторингу газового середовища на основі одновимірних структур SnO₂. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 24.*

28. Жоров В.В., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2016). Розробка стенду для дослідження чутливих шарів металоксидних газових сенсорів. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 34.*

29. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2016). Одержання одновимірних структур стануму (IV) оксиду. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 53.*

30. Nagirnyak S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A. (2016). Synthesis of 1D SnO₂ nanostructures by chemical vapor deposition. *Abstract Book of 4th International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials", Lviv, 171.*

31. Nagirnyak S.V., Dontsova T.A. (2016). Multisensory systems based on nanostructured metal oxides. *Abstract Book of 4th International Conference "Nanotechnologies", Tbilisi, Georgia.*

32. Nagirnyak S.V., Dontsova T.A. (2016). Effect of topology on semiconductor gas sensors performance. *Abstract Book of 5th International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, Chernivtsi.

ANNOTATION

Nagirnyak S.V. SnO₂ nanostructures of different morphologies: synthesis, properties, applications. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a candidate of technical science degree in speciality 05.17.01 «Technology of inorganic substances». – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2018.

The dissertation is devoted to the obtaining of tin (IV) oxide nanostructures of various morphologies, the establishment of technological features of their synthesis and the study of their physical and chemical properties for further use as sensitive materials for metal oxide chemoresistive gas sensors.

The influence of methods (thermal, sol-gel, vapor transport) on the structure and morphology of tin (IV) oxide powders is considered in the paper. Investigation of tin (IV) oxide samples, synthesized by different methods, shows that the used methods allow to obtain nano-sized particles of SnO₂ and, in accordance with the results of X-ray analysis, the formation of a pure phase of tin (IV) oxide occurs in all samples. However, the most promising is the vapor transport method (CVD), which produces single crystals SnO₂ of high degree of crystallinity, and powders based on them have higher values of the specific surface area and characterized by better adsorption properties. Therefore, the vapor transport method was chosen for synthesis of SnO₂ nanostructured powders.

As a result of the studies on the influence of temperature, composition of the gas medium and the heating rate when using the CVD method, technological features of the synthesis of nanosized and one-dimensional SnO₂ nanostructures were invented. It was established that: the pure SnO₂ phase is formed at 1123 K; dosage of oxygen to the carrier gas in the amount of 5% vol. leads to a change in the morphology of SnO₂ from circular particles to the elongated lamellar form; reducing the heating rate of the

furnace from 80 deg/min to 20 deg/min changes the morphology of the tin (IV) oxide from nanosized to one-dimensional nanostructures; with a rise in temperature from 1123 to 1323 K the thickness of the filaments SnO_2 increases.

The comparison of the characteristics of nanosized and one-dimensional SnO_2 has been carried out. It has been shown that SnO_2 nanostructures differ not only visually, but also are vary in physical and chemical properties. In particular, they are dissimilar by intensity of peaks on diffractograms, by values of the specific surface area, and in the case of one-dimensional SnO_2 , it differs in the presence of a strong band of oscillations with a maximum for the value of a wave number of 563 cm^{-1} , which is characteristic of infrared spectra of one-dimensional SnO_2 structures.

The study of optical characteristics of modified and unmodified samples of nanosized tin (IV) oxide and one-dimensional SnO_2 nanostructures shows that one-dimensional tin (IV) oxide samples much stronger absorb UV radiation in comparison with nanosized SnO_2 samples. The determined values of the band gap width for nanosized and one-dimensional SnO_2 nanostructures are in the range from 3.85 to 4.2 eV and from 2.8 to 3.4 eV, respectively. So, nanosized powders are characterized by slightly inflated values of the band gap, and for one-dimensional structures the value of the band gap is slightly below its theoretical value. Thus, the morphology of tin (IV) oxide particles directly affects the optical properties, and the addition of the argentum leads to a decrease in the values of the band gap width in all cases.

The comparison of the volt-ampere characteristics of the nanosized and one-dimensional tin (IV) oxide indicates a different nature of the curves due to differences in the morphology of SnO_2 nanostructures. For nanosized SnO_2 at all temperatures, there are non-linear dependencies that are characteristic of semiconductor materials. While the one-dimensional SnO_2 is characterized by ohmic (linear) volt-ampere curves that are typical for substances with metallic properties.

The values of the resistance calculated from the obtained data, indicate that the nanosized and one-dimensional samples of tin (IV) oxide differ in the value of the electric resistance, and for one-dimensional sample the resistance values are in the range of $13 \div 28\text{ M}\Omega$ at all temperatures. The electrical resistance of the nanosized

sample decreases from 102 M Ω to 10 M Ω with an increase in temperature from 303 to 463 K and at 423 K approaches values of one-dimensional SnO₂.

In addition, the SnO₂ nanostructures differ in the nature of temperature dependences of the resistance. For nanosized SnO₂, the resistance value decreases with increasing temperature, which is characteristic for semiconductor materials, and the temperature dependences of the electrical resistance of one-dimensional SnO₂ pass through the maximum: the highest values of the electric resistance of one-dimensional sample are observed at temperatures 373 \div 423 K.

In the study of electrical properties of tin (IV) oxide samples modified by argentum, a lack of a linear relationship between the value of the electrical resistance and the amount of the introduced modifier was found for both nanosized and one-dimensional SnO₂. With increasing of argentum content, the resistance values of modified nanosized tin (IV) oxide powders pass through a maximum. And the introduction of argentum in the amount more than 5% causes a change in the nature of the volt-ampere curves. In the case of one-dimensional SnO₂, the value of the electrical resistance increases with the introduction of the argentum but does not depend on the modifier content.

Calculated values of the sensitivity of SnO₂ samples indicate that among unmodified tin (IV) oxide powders the higher response to acetone has a one-dimensional SnO₂. Among the modified SnO₂ powders, the highest sensor respond has nanosized tin (IV) oxide with argentum content of 10% by weight. Modification of one-dimensional SnO₂ samples results in deterioration of sensitivity towards acetone. The obtained data regarding the effect of the modifier on the sensitivity of tin (IV) oxide powders to acetone are consistent with the results concerning the influence of the argentum on the electrical resistance of nanosized and one-dimensional SnO₂.

The technological scheme for synthesis of tin (IV) oxide nanostructures by vapor transport method for their use as sensitive layers of chemoresistive gas sensors was developed. According to the proposed technological scheme, the material and thermal balances were calculated, and equipment was selected.

Feasibility studies for obtaining of SnO₂ nanostructures of different morphologies by CVD method was done. The cost of nanosized SnO₂ is 4268.8 UAH per 1 kg; one-dimensional – 12806,4 UAH per 1 kg.

The novelty of the work is as follows. For the first time monocrystalline SnO₂ nanostructures from the tin (II) oxalate by vapor transport method (CVD) were received.

The method of synthesis of tin (IV) oxide nanostructures which allows by varying the precursor type and the speed of reaching a given temperature to obtain in the process of synthesis single crystals of SnO₂ of different morphologies was proposed.

For the first time, the physical and chemical properties of the nanosized and one-dimensional tin (IV) oxide, obtained by vapor transport method were compared, and it was found that the transition from nanosized to one-dimensional SnO₂ nanostructures changes not only their structural characteristics, but also some physical properties.

Modification of tin (IV) oxide monocrystals by argentum with the subsequent definition of their physical and chemical properties led to the conclusion that with adding of argentum to nanosized SnO₂ the response value to acetone increases. Comparative analysis shows that when modifying one-dimensional structures of tin (IV) oxide, their sensitivity is lost. Thus, the effect of the SnO₂ morphology is more significant than the effect of the modifier.

Scientific positioni and results of experimental studies were used in the study course «Modern inorganic technologies in industry and environment protection» in the training of masters at the Department of Technology of inorganic substances, water treatment and general chemical technology Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute on the specialty «Chemical technologies of inorganic substances» with two relevant implementation acts of laboratory work in the educational process. Practical results of work are protected by 3 patents of Ukraine on utility model.

The sensitivity of the prototype samples of tin (IV) oxide was tested on LLC "UKRHIMANALIZ" and STC "Ukrvobeczka", which is confirmed by the relevant implementation acts.

Keywords: tin (IV) oxide, 0D and 1D nanostructures, CVD method, semiconductors, gas sensor, modification, bandgap width, current-voltage curves, sensitivity.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	20
1 ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НАНОСТРУКТУР СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ ЯК ЧУТЛИВОГО МАТЕРІАЛУ В ГАЗОВИХ СЕНСОРАХ	26
1.1 Характеристика і структура сучасних хімічних газових сенсорів.....	26
1.2 Використання оксидів металів в чутливих матеріалах газових сенсорів	32
1.3 Нанокристалічний SnO ₂ як перспективний матеріал для газових сенсорів	34
1.3.1 Особливість наноструктурованих шарів SnO ₂	36
1.3.2 Загальна характеристика 1D наноструктур SnO ₂	38
1.3.3. Методи отримання 1D наноструктур SnO ₂	39
1.3.4 Отримання 1D наноструктур SnO ₂ методом паро-газового транспорту (CVD)	42
1.4 Механізм детектування газів нанорозмірними металоксидними сенсорами	44
1.4.1 Хімічна модифікація/допування нанорозмірного стануму (IV) оксиду для підвищення чутливості та селективності газових сенсорів ..	48
1.4.2 Особливості детектування газів в датчиках на основі нанорозмірного допованого SnO ₂	50
1.4.3 Вплив температури на сенсорний відгук чутливих шарів на основі нанорозмірного SnO ₂	53
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	55
2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	57
2.1 Характеристика вихідних реактантів та продуктів синтезу	57
2.2 Синтез стануму (II) оксалату	58
2.3 Методики синтезу стануму (IV) оксиду	59

	17
2.3.1 Термічний спосіб.....	59
2.3.2 Золь-гель метод в спиртовому розчині	60
2.3.3 Золь-гель метод з алкооксидів	60
2.3.4 Метод паро-газового транспорту в інертному середовищі	61
2.3.5 Метод паро-газового транспорту з додаванням кисню до газу-носія	62
2.3.6 Синтезовані зразки нанорозмірного стануму (IV) оксиду.....	63
2.4 Спрямована модифікація синтезованих нанопорошків стануму (IV) оксиду	64
2.5 Дослідження фізико-хімічних характеристик одержаних нанорозмірних порошків SnO ₂	64
2.5.1 Термічний аналіз	64
2.5.2 Дослідження морфології та визначення розмірів частинок синтезованих зразків методом електронної мікроскопії.....	64
2.5.3 Рентгенівські методи аналізу	65
2.5.4 Дослідження синтезованих зразків методом інфрачервоної спектроскопії	65
2.5.5 Визначення питомої поверхні та пористої структури.....	66
2.5.6 Рентгенофлюоресцентний аналіз	67
2.5.7 Раман спектроскопія	68
2.6 Оптичні характеристики нанопорошків SnO ₂	68
2.7 Дослідження електричних властивостей та чутливості.....	69
3 НАНОСТРУКТУРИ SnO ₂ ТА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	72
3.1 Характеризація стануму (II) оксалату.....	72
3.1.1 Термічний аналіз стануму (II) оксалату.....	72
3.1.2 Структура і морфологія стануму (II) оксалату	73

	18
3.2 Характеризація нанорозмірного SnO ₂	75
3.2.1 Характеристика нанопорошків SnO ₂ , одержаних різними методами	75
3.2.2 Вибір методу синтезу наноструктур SnO ₂ для їх використання в чутливих шарах газових сенсорів.....	82
3.2.3 Вплив температури на фазовий склад порошків в процесі CVD методу.....	83
3.2.4 Вплив типу прекурсору та температури на морфологію та структуру стануму (IV) оксиду, синтезованого методом CVD.....	84
3.2.5 Характеризація порошків SnO ₂ , одержаних методом CVD за різних умов синтезу	89
3.2.6 Характеристика та порівняння ниткоподібного та нанорозмірного SnO ₂	95
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	100
4 ФАЗОВИЙ ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕМОДИФІКОВАНОГО ТА МОДИФІКОВАНОГО НАНОРОЗМІРНОГО СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ	104
4.1 Характеризація нанорозмірних порошків стануму (IV) оксиду	104
4.2 Характеристика ниткоподібних структур SnO ₂	106
4.3 Оптичні властивості стануму (IV) оксиду.....	107
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	115
5 ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ЧУТЛИВІСТЬ СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ	117
5.1 Порівняння електричних характеристик нанорозмірного та ниткоподібного стануму (IV) оксиду.....	117
5.2 Електричні характеристики порошків нанорозмірного стануму (IV) оксиду	120

	19
5.3 Електричні характеристики 1D SnO ₂	122
5.4 Чутливість 0D SnO ₂	124
5.5 Чутливість ниткоподібного стануму (IV) оксиду	132
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5	139
6 ЗАПРОПОНОВАНІ ТЕХНОЛОГІЯ І СХЕМА ОДЕРЖАННЯ НАНОСТРУКТУР СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ ТА ЇЇ АПРОБАЦІЯ.....	141
6.1 Опис технологічної схеми та характеристика основного обладнання ..	141
6.2 Розрахунок матеріального балансу	143
6.3 Розрахунок теплового балансу	145
7 ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ СТВОРЕННЯ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ НАНОСТРУКТУР SnO ₂	148
ВИСНОВКИ.....	151
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	153
ДОДАТКИ.....	172

ВСТУП

Наявність небезпечних домішок у повітрі та необхідність виявлення витоку токсичних летких хімічних компонентів обумовлює інтенсивний розвиток газових сенсорів – засобів моніторингу навколишнього середовища, здатних реєструвати молекули газів в мінімальних концентраціях. Крім контролю навколишнього середовища, такі пристрої можуть використовуватись для аналізу газового середовища на робочих місцях у промисловості, для контролю продуктів харчування, в медицині для діагностики захворювань та для національної безпеки і оборони України. Для вирішення цієї актуальної задачі перспективними представляються газові сенсори на основі оксидів металів завдяки високій чутливості до багатьох цільових газів в поєднанні з простими способами виготовлення перших та їх невисокою вартістю.

Особливого інтересу заслуговують напівпровідникові оксиди SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 внаслідок наявних електричних властивостей та високої реакційної здатності їх поверхні. При цьому, на сенсорні параметри чутливих металоксидних шарів значний вплив чинять їх мікроструктура, розміри пор та кристалітів, морфологія та ступінь кристалічності. Найбільші значення сенсорного сигналу характерні для нанокристалічних матеріалів, які володіють високою питомою поверхнею, і, як наслідок, – високою адсорбційною здатністю.

Актуальність теми дослідження. Стануму (IV) оксид (SnO_2) – типовий n-напівпровідник, який виявляє ряд характерних функціональних властивостей: значна оптична прозорість у широкому діапазоні спектру світла, високі хімічна стабільність, механічна міцність, адсорбційні властивості, реакційна здатність та електропровідність. Тому матеріали на основі SnO_2 знаходять широке застосування як каталізatori окиснення органічних сполук, матеріали літій-іонних акумуляторів, прозорі електроди сонячних батарей, органічні світлодіоди, різноманітні електронні й оптичні покриття та як чутливі матеріали металоксидних хеморезистивних газових сенсорів.

У випадку застосування SnO_2 як індикаторного матеріалу для напівпровідникових хеморезисторів вкрай важливими є структура та морфологія його частинок. Для покращення чутливості використовують різні заходи: зменшення розміру частинок, варіювання структурою, модифікування поверхні, допування та створення композитів на основі SnO_2 . Перспективним є використання монокристалічних наночастинок SnO_2 різної морфології, що мають меншу дефектність кристалів та більшу питому поверхню, а у випадку ниткоподібних структур – більше співвідношення поверхня / об'єм частинок.

Відомо, що фізико-хімічні властивості стануму (IV) оксиду значною мірою залежать від технологічних особливостей його отримання. Тому вивчення впливу методу синтезу й умов ведення процесу одержання наноструктур SnO_2 та вмісту каталітичних добавок є актуальним завданням для їх подальшого застосування у малорозмірних приладах широкого призначення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Роботу виконано на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» у відповідності до державних програм України, які стосуються охорони навколишнього середовища (Закон України „Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки” № 2623-III від 11.07.2001 р. і № 2519-VI від 09.09.2010 р.) у рамках бюджетних науково-дослідних робіт: «Фундаментальні засади створення новітніх методів синтезу нанокомпозитних та наноструктурованих матеріалів з заданими функціональними властивостями» (2012-2014 рр., державний реєстраційний № 0112U000297), «Каталітичні системи на основі нанорозмірних оксидів металів для специфічних методів очищення стічних вод» (2014-2015 рр., державний реєстраційний № 0115U002322); ініціативних тем «Синтез порошків SnO_2 для використання їх в газових сенсорах» (2012-2015 рр., державний реєстраційний № 0112U000864), «Одержання нанодисперсних оксидів металів карбоксилатної технологією» (2013-2014 рр., державний реєстраційний № 0110U006924), «Дослідження мезопористих структур на основі оксидів металів» (2014-2015 рр.,

державний реєстраційний № 0112U000863); індивідуального гранту програми імені Фулбрайта «Газові сенсорні елементи на основі 1D-наноструктур стануму (IV) оксиду» (2016-2017 рр., Університет Центральної Флориди, Орlando, США).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було встановлення зв'язку між фізико-хімічними властивостями стануму (IV) оксиду та методами його одержання; визначення технологічних параметрів синтезу монокристалів стануму (IV) оксиду різної морфології, модифікування їх аргентумом та виявлення впливу модифікатора на фізико-хімічні властивості наноструктур SnO_2 .

Для досягнення цієї мети були поставлені такі завдання:

- вивчення впливу методів синтезу (термічного, золь-гель, паро-газового транспорту) нанорозмірних порошків стануму (IV) оксиду на їх властивості;
- визначення технологічних особливостей одержання наноструктур SnO_2 різної морфології обраним методом та дослідження їх фізико-хімічних властивостей;
- модифікування синтезованих монокристалічних порошків SnO_2 аргентумом і дослідження впливу модифікатора на їхні властивості;
- вибір основних параметрів отримання наноструктур стануму (IV) оксиду різної морфології.

Об'єкт дослідження – процес синтезу нанорозмірних та наноструктурних порошків стануму (IV) оксиду, ниткоподібних нанокристалів SnO_2 , модифікованих аргентумом наноструктур стануму (IV) оксиду.

Предмет дослідження – методи синтезу порошків стануму (IV) оксиду; процес модифікування аргентумом наноструктур стануму (IV) оксиду; фізико-хімічні властивості наноструктур SnO_2 ; вивчення чутливості різних наноструктур стануму (IV) оксиду до ацетону.

Методи дослідження. Теоретичні розрахунки та опрацювання експериментальних даних виконано з використанням програмних пакетів

«Microsoft Office», «Origin», «MetaSpec Pro». Дослідження структури, фізико-хімічних, оптичних, електричних властивостей і чутливості зразків стануму (IV) оксиду проводили з використанням термічного аналізу (Derivatograf Q-1500, Paulik-Erdey), просвічуючої (ПЭМ 100-01, Selmi) та скануючої електронної мікроскопії (РЭМ 106И, Selmi), рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів (Ultima IV, Rigaku), ІЧ- (Thermo Nicolet Nexus FTIR, Thermo Fisher Scientific) та Раман-спектроскопії (InVia Reflex Raman Spectrometer, Renishaw), низькотемпературної адсорбції азоту (Quantachrome® Autosorb, Quantachrome Instruments), сорбції пари бензолу, адсорбції толуолу, рентгенофлюоресцентного аналізу (EXPERT 3L, INAM), спектрофотометрії (Specord 210, Analytik Jena), вольт-амперних характеристик.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше зі стануму (II) оксалату методом паро-газового транспорту (CVD) одержано монокристалічні наноструктури SnO_2 .

Експериментально визначено технологічні параметри синтезу наноструктур стануму (IV) оксиду, які дозволяють за рахунок варіювання типу прекурсору та швидкості нагріву печі одержувати в процесі синтезу монокристали SnO_2 різної морфології.

Встановлено на основі проведених досліджень, що при переході від нанорозмірних до ниткоподібних наноструктур SnO_2 , отриманих методом паро-газового транспорту, змінюються не лише їхні структурні характеристики, але й деякі фізичні властивості.

Отримані дані щодо модифікування наноструктур стануму (IV) оксиду аргентумом свідчать, що вплив морфології SnO_2 має більшу значущість, ніж дія модифікатора: при додаванні аргентуму до нанорозмірного SnO_2 відбувається збільшення величини відгуку на ацетон; модифікування ниткоподібних структур стануму (IV) оксиду призводить до втрати їхньої чутливості.

Практичне значення отриманих результатів. Встановлені умови отримання нанорозмірного та ниткоподібного SnO_2 та запропоновано

технологічні параметри одержання монокристалічних наноструктур стануму (IV) оксиду зі стануму (II) оксалату методом паро-газового транспорту.

Отримано препаративні партії зразків на основі ниткоподібного стануму (IV) оксиду, які пройшли випробування в умовах функціонування діючих виробництв. Одержані результати підтвердили, що дані дослідні зразки можуть бути рекомендовані для контролю газового середовища на вміст ацетону виробничих підприємств. Наукові положення, а також результати експериментальних досліджень використано в навчальному курсі «Сучасні неорганічні технології в промисловості та охороні довкілля» при підготовці магістрів на кафедрі ТНР, В та ЗХТ НТУУ КПІ ім. Ігоря Сікорського за спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних речовин» із двома відповідними актами впровадження лабораторних робіт у навчальний процес. Практичні результати роботи захищено 3 патентами України на корисну модель.

Особистий внесок здобувача. Особисто автором було здійснено постановку мети та завдань роботи, узагальнення й аналіз інформації з джерел літератури, проведено експериментальні дослідження, виконано обробку та узагальнення результатів досліджень, в тому числі, при підготовці публікацій згідно теми роботи.

Співавторами наукових праць є науковий керівник та науковці, спільно з якими проведені дослідження. Особистим внеском здобувача у наукових працях, опубліковані в співавторстві, є основний викладений матеріал.

Обговорення результатів дослідження та формулювання висновків виконано спільно з науковим керівником к.х.н., доцентом Донцовою Т.А. та науковим керівником кафедри ТНР, В та ЗХТ, д.т.н, проф. Астреліним І.М.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації представлялись та обговорювались на 12 науково-технічних конференціях.

Чутливість дослідних зразків стануму (IV) оксиду випробувано на ТОВ «УКРХІМАНАЛІЗ» та НТЦ «Укрводбезпека», що підтверджено відповідними актами впровадження.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 32 наукових праць, у тому числі 9 статей у наукових фахових виданнях (з них 2 статті у виданнях України, які включені до наукометричних баз WorldCat та Google Scholar, 7 статей у виданнях іноземних держав), 3 патенти України на корисну модель, 3 статті в інших виданнях та 17 тез доповідей на Всеукраїнських та міжнародних конференціях.

1 ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НАНОСТРУКТУР СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ ЯК ЧУТЛИВОГО МАТЕРІАЛУ В ГАЗОВИХ СЕНСОРАХ

1.1 Характеристика і структура сучасних хімічних газових сенсорів

Газові сенсорні пристрої, які використовуються в теперішній час, в залежності від технології їх застосування можна розділити на три великі групи: спектроскопічні, оптичні та твердофазні.

Спектроскопічні системи засновані на прямому аналізі молекулярної маси або коливального спектру цільового газу. Ці датчики здатні з високою точністю кількісно вимірювати склад різних газів. Масова хроматографія та масова спектрографія є найбільш відомими газочутливими спектроскопічними системами та характеризуються високою точністю, рівнем виявлення газу за концентрації менше 1 ppm та стабільністю. Проте суттєвим недоліком спектроскопічних систем є їх громіздкість та досить висока вартість [1]. Даний факт перешкоджає їх широкому розповсюдженню в системах сповіщення та моніторингу оточуючого середовища.

Оптичні датчики вимірюють спектри поглинання цільового газу після його збудження світлом. До основних переваг оптичних сенсорів відносять високі чутливість та швидкість відгуку, можливість безконтактного виявлення, стійкість до шкідливих впливів навколишнього середовища, зручність використання інтегральної технології. В залежності від типу оптичних сенсорів їх дія заснована на наступних принципах [2-9]: поглинання світла (абсорбція), відбиття первинного (падаючого) світлового потоку, люмінесценція. При цьому використовують залежності оптичних властивостей середовищ (коефіцієнтів заломлення, відбиття та ін.) від концентрацій речовин, що визначаються [10]. Як джерело випромінювання в сучасних інфрачервоних датчиках використовують крeптонові та аргонові лампи. Таким чином, суттєвим недоліком даних датчиків є високе енергоспоживання (не менше 200 мВт/год). Крім того, до основних

недоліків оптичних сенсорів відносять також досить високу чутливість до світлових перешкод та певну схильність до впливу температури.

Провідними компаніями-виробниками оптичних газових сенсорів на сьогоднішній день є Dynament, Clair Air, SST Sensing Ltd (всі три Великобританія). Продукція Dynament є найбільш розповсюдженою і представлена в трьох основних категоріях: газові сенсори метану CH_4 , газові сенсори карбону (IV) оксиду CO_2 та газові сенсори нітрогену (I) оксиду N_2O з такими основними характеристиками як час відгуку <30 с, межі вимірювання (чутливість) $0\div 5000$ ppm, термін служби – не менше 5 років [11].

Виходячи з вищенаведеного, можна відзначити, що спектроскопічні й оптичні системи є досить дорогими для побутового використання і їх іноді складно реалізувати в обмеженому просторі, наприклад, на вихлопі автомобільних двигунів. Найбільш привабливими, з цієї точки зору, є так звані *твердофазні датчики або хімічні газові сенсори*¹, що мають значні переваги внаслідок їх швидкому часу відгуку, простоти виконання та низької вартості [12-14].

За принципом дії та технологією виготовлення розрізняють електрохімічні [15,16], каталітичні (калориметричні) [17-19], напівпровідникові [20,21] та мікроелектронні сенсори [22,23].

Електрохімічні сенсори вимірюють зміну потенціалу або провідності чутливого елементу на основі твердих електролітів в залежності від концентрації активного компоненту газу. Вони широко застосовуються для контролю концентрації таких газів як CO (межа виявлення $0\div 1000$ ppm), NO (межа виявлення $0\div 250$ ppm), NO_2 (межа виявлення $0\div 50$ ppm), SO_2 (межа виявлення $0\div 50$ ppm), Cl_2 (межа виявлення $0\div 10$ ppm), H_2 (межа виявлення $0\div 2000$ ppm), H_2S (межа виявлення $0\div 500$ ppm) [24-26]. На базі ХТФ НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського» виробляються електрохімічні сенсори амперметричного типу для визначення вмісту галогеноводнів (HCl, HF, HBr), нітрогену (IV) оксиду NO_2 ,

¹ Хімічні газові сенсори – пристрої, які перетворюють інформацію про склад газової фази в електричний сигнал.

озону O_3 , карбону (IV) оксиду, кисню O_2 . Такі сенсори характеризуються високою стабільністю і здатні експлуатуватись в діапазоні температур від -30 до $+50$ °C та за відносної вологості $20 \div 95\%$.

Каталітичні сенсори фіксують зміну температури при екзотермічній реакції окиснення горючого газу чи пари на поверхні каталізатора. Вони знаходять широке застосування для контролю вмісту горючих газів типу вуглеводнів.

Серед світових лідерів, що виготовляють електрохімічні та термокаталітичні датчики для детектування та визначення концентрації горючих, токсичних газів та газових домішок у складі повітря, відома компанія Nemoto. Завдяки низьким цінам та якості, найбільш відомими є газові датчики на метан та вуглекислий газ для промислового та побутового використання: електрохімічний NAP-505 (CO , час відгуку <30 с, межі вимірювання (чутливість) – $0 \div 1000$ ppm, термін служби – не менше 5 років) та каталітичний NAP-55A (CH_4 , час відгуку – 8 с, межі вимірювання (чутливість) – $0 \div 50\%$ LEL ($0 \div 2500$ ppm), термін служби – не менше 5 років) [27].

Напівпровідникові сенсори побудовані зазвичай на основі металоксидних систем, провідність яких змінюється в залежності від типу та концентрації газу. Провідними світовими виробниками напівпровідникових газових сенсорів є такі фірми як Rilken Keiki Fine Instr., Nippon Monitors, Figaro (всі три – Японія), SenTech, MIC (Південна Корея), Capteur sensors (Великобританія), UST (Німеччина), Microsens (Швейцарія) тощо, серед яких найпопулярнішою є Figaro Engineering Inc.

Напівпровідникові датчики фірми Figaro виконані на основі плівок стануму (IV) оксиду, легованого елементами, що володіють каталітичними властивостями (Pt, Cu, Ni, Pd), для забезпечення більш високої чутливості напівпровідника до конкретного типу домішки. На даний час фірма Figaro випускає два сімейства датчиків на основі SnO_2 – серія 8 та серія 2000, які виготовляються за сучасною технологією та характеризуються модернізованою конструкцією нагрівача. Споживча потужність сенсорів Figaro

змінюється від 14 до 660 мВт в залежності від типу датчика, межа вимірювання (чутливість) становить $5 \div 10000$ ppm в залежності від газу (для датчиків H_2S – $5 \div 100$ ppm, для датчиків CH_4 – $500 \div 10\,000$ ppm), термін служби – не менше 10 років [28].

До *мікроелектронних сенсорів* відносять структури, що містять польовий транзистор, ємнісний або діодний елементи, характеристики яких є функціями складу газового середовища. Мікроелектронні сенсори привертають увагу, оскільки при їх виробництві використовують стандартні лінії виготовлення інтегральних схем і в однокристальному виконанні можливо сумістити чутливий елемент та схему електронного перетворювача [29].

Як напівпровідникові, так і мікроелектронні сенсори відносяться до енергомістких датчиків. Проте, зростаючий інтерес в сучасній літературі спостерігається саме до напівпровідникових газових сенсорів на основі оксидів металів завдяки їх мініатюрності та простоті виготовлення. Однак, жорсткі вимоги, що висувуються до хімічних газових сенсорів, – висока чутливість та селективність відгуку, мале енергоспоживання та стабільність робочих характеристик – зумовлюють постійний пошук шляхів вдосконалення напівпровідникових металоксидних датчиків.

Встановлено [30-32], що сенсорним ефектом володіють всі напівпровідникові матеріали, проте саме група напівпровідникових оксидів металів, таких як SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 , характеризується рекордною газовою чутливістю, що здатна детектувати мікроконцентрації O_3 , NO_x , Cl_2 , ClO_2 , CO_x , HCl в газових сумішах. Для покращення сенсорних та експлуатаційних характеристик чутливих шарів на основі цих оксидів до останніх додають різноманітні добавки (допанти або модифікатори) [33-54].

Принцип дії напівпровідникових газових сенсорів заснований на зміні електропровідності чутливого поверхневого шару в залежності від присутності газу в навколишньому середовищі [55]. Хемосорбція молекул з газової фази та хімічні реакції на поверхні призводять до зміни концентрації носіїв заряду в приповерхневому шарі напівпровідника, утворення енергетичних бар'єрів на

межі поділу тверде тіло-газ, що впливає на величини роботи виходу та поверхневої провідності напівпровідникових матеріалів. Робоча температура, за якої ці пристрої є найбільш ефективними, може змінюватись залежно від газової атмосфери і властивостей матеріалу датчика. Оскільки в типових напівпровідникових датчиках ці температури значно відрізняються від кімнатних температур і знаходяться в межах від 300 до 800 К, сенсорні пристрої повинні бути забезпечені нагрівальними елементами. Сучасний напівпровідниковий газовий сенсор складається з діелектричної підкладки (на якій розміщується сенсорний матеріал), електродів (для вимірювання зміни провідності) та нагрівального елемента (для досягнення оптимальної температури зондування). Спрощена схема напівпровідникового газового сенсору наведена на рис. 1.1 [56].

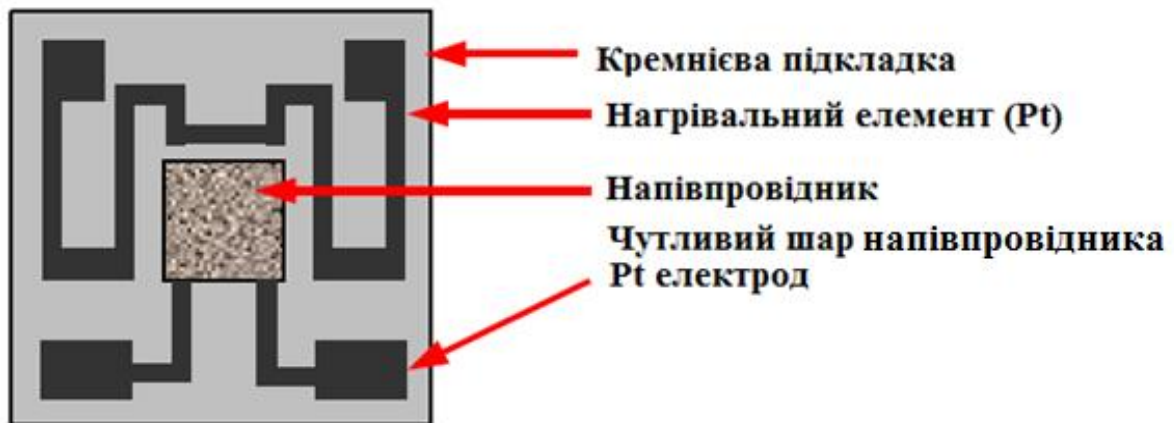


Рис. 1.1 Спрощена схема напівпровідникового газового сенсору

Найбільш важливими показниками якості газових сенсорів є чутливість, селективність, час відгуку, мінімальна концентрація виявлення газу, стабільність та час відновлення.

Чутливість вказує на зміну фізичних та/або хімічних властивостей чутливого матеріалу в присутності газу і, як правило, визначається відношенням опору сенсорного елемента в атмосфері цільового газу до опору його на повітрі:

$$S = \frac{R_g}{R_a}, \quad (1.1)$$

де R_a – опір сенсорного елементу на повітрі, Ом; R_g – опір сенсорного елементу в атмосфері цільового газу, Ом.

Аналітичний сигнал може бути визначений також як відносна різниця опору чутливого елементу в атмосфері цільового газу та в еталонному середовищі (на повітрі) [57,58]:

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_g}. \quad (1.2)$$

Селективність характеризує здатність розрізняти напівпровідниковим шаром сенсора цільовий газ у суміші газів. *Час відгуку* визначає період, за який відбувається зміна значення параметру на певний відсоток від його початкового значення. Під *мінімальною концентрацією виявлення газу* розуміють найнижчу концентрацію газу, що може бути виявлена. *Стабільність* газових сенсорів враховує повторюваність вимірювання пристрою після тривалого використання. *Часом відновлення* називають період, за який відбувається повернення параметру до його початкового значення.

Незважаючи на мініатюрність пристроїв на основі напівпровідникових металоксидних сенсорів, відносно невелике енергоспоживання, високу чутливість, низьку вартість та інші переваги, ці пристрої мають малий ресурс роботи та невисоку селективність при аналізі цільових компонентів в газових сумішах [56,59]. І останні дослідження [60-74] щодо покращення роботи газових пристроїв присвячені саме поліпшенню цих параметрів, а також, чутливості, які в сучасній світовій англомовній літературі називають «3S»: Selectivity, Sensitivity, Stability [75-80].

На чутливість газових сенсорів значно впливають пористість чутливого матеріалу, операційна температура, наявність допантів/модифікаторів і розмір кристалітів [81]. Встановлено, що використання наноструктурованих матеріалів дозволяє підвищити чутливість шарів за рахунок більш високої площі поверхні контактування з газом [82]. Враховуючи, що реакції зондування перебігають, в основному, на поверхні чутливого матеріалу, контроль розміру частинок

напівпровідникових матеріалів є однією з перших вимог до підвищення чутливості датчика.

Для підвищення селективності напівпровідникових шарів газових сенсорів додають різні каталітичні добавки або модифікують поверхню чутливих шарів для кращої адсорбції цільових компонентів газової суміші [83-90]. Збільшенню стабільності чутливих шарів сприяє попередня термічна обробка за температур вище робочих температур сенсорів впродовж 1-8 годин [91].

Виходячи з вищенаведеного, стає очевидним, що роботи з розробки газових напівпровідникових датчиків з високими сенсорними характеристиками «3S» ще тривають, кінцевою метою яких є створення мініатюрних, з мінімальним енергоспоживанням, високочутливих й селективних, надійних газових металоксидних сенсорів.

1.2 Використання оксидів металів в чутливих матеріалах газових сенсорів

Для створення мініатюрних, з мінімальним енергоспоживанням і високими «3S» характеристиками сенсорів необхідно забезпечити виконання декількох умов, серед яких головними є наступні:

- 1) чутливий шар повинен володіти високими адсорбційними властивостями по відношенню до кисню та цільових компонентів газової суміші за низьких температур;
- 2) сенсори повинні мати бездоганну електричну схему контролю параметрів.

Знаходження шляхів виконання першої умови і є завданням даного дослідження. Розглянемо особливості використання оксидів металів як чутливих шарів газових сенсорів.

Оксиди металів складають основу сучасних різноманітних інтелектуальних та функціональних матеріалів та пристроїв внаслідок можливості регулювання їх фізико-хімічних властивостей. Функціональні властивості оксидів металів залежать від багатьох хімічних і структурних

характеристик: хімічного складу, різного роду дефектів, морфології, розміру частинок, питомої поверхні тощо. Змінюючи будь-яку з цих характеристик, можна керувати електричними, оптичними, магнітними, каталітичними та хімічними властивостями, таким чином уможлиблюючи виготовлення інтелектуальних пристроїв. Унікальні характеристики оксидів металів роблять їх найбільш різноманітним класом матеріалів з властивостями, що охоплюють майже всі аспекти матеріалознавства та фізики в областях напівпровідності, надпровідності, сегнетоелектрики та магнетизму [92].

Відомо, що зворотна хемосорбція активних газів на поверхні напівпровідникових оксидів супроводжується зворотними змінами провідності. Ця обставина робить напівпровідникові оксидні матеріали найбільш привабливими для виготовлення на їх основі фазочутливих електронних перетворювачів. Провідність напівпровідникових оксидів викликана відхиленнями в стехіометрії, а також дефектами, що виникають в результаті катіонних та аніонних вакансій. В залежності від типу домішки, що визначається (донори чи акцептори електронів), та типу провідності напівпровідника (*n*- чи *p*-тип) опір чутливого шару сенсору збільшується або зменшується. При адсорбції акцепторних частинок (NO_2 , O_2) на поверхні напівпровідника з провідністю *n*-типу (ZnO , SnO_2 , In_2O_3) опір чутливого шару збільшується (акцепторний сигнал), а при адсорбції донорних частинок (H_2S , CO , H_2) – зменшується (донорний сигнал); для напівпровідників з *p*-типом провідності (NiO , CuO) – залежність зворотна [93,94].

Найбільшої популярності як чутливий матеріал в газових сенсорах, як вже було зазначено, набули оксиди металів SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 , а також CdO , TiO_2 та інші, що є широкозонними напівпровідниками *n*-типу провідності. Вони виділені в групу прозорих провідних оксидів завдяки унікальному наборові функціональних властивостей, з яких найбільш важливими є електропровідність, прозорість в широкому діапазоні спектра та висока реакційна здатність поверхні. В таблиці 1.1 наведені їх основні фізичні властивості [95].

Серед зазначених в таблиці 1.1 металоксидних напівпровідників SnO_2 є найбільш досліджуваний і популярний у літературі завдяки технологічності та низькій вартості, високій хімічній стабільності, механічній міцності, термостійкості, високій адгезії до скла та інших підкладок [96,97].

Таблиця 1.1

Основні фізичні властивості деяких важливих металоксидних напівпровідників [94]

Оксид металу	Кристалічна структура	Тип провідності	Ширина забороненої зони, еВ	Чутливість до світла
SnO_2	Тетрагональна	n	3,6	УФ
ZnO	Гексагональна	n	3,37	УФ
In_2O_3	Кубічна	n	3,6 (пряма) ² 2,5 (непряма) ³	УФ
WO_3	Тетрагональна	n	2,8	видиме/ІЧ
CdO	Кубічна	n	2,27 (пряма) 0,55 (непряма)	видиме/ІЧ
TiO_2	Тетрагональна	n	3,2	УФ

1.3 Нанокристалічний SnO_2 як перспективний матеріал для газових сенсорів

Стануму (IV) оксид – один із класичних матеріалів, дослідження якого залишаються перспективними протягом вже не одного десятиліття років. SnO_2 належить до класу матеріалів, які поєднують високу електричну провідність (напівпровідник n-типу з шириною забороненої зони 3.6 еВ при 300 К [98]) з рядом функціональних властивостей – низьким електричним опором, високою

² Пряма ширина забороненої зони – мінімум зони провідності лежить безпосередньо над максимум валентної зони (імпульс електронів та дірок у зоні провідності та валентній зоні однаковий).

³ Непряма ширина забороненої зони – мінімум зони провідності та максимум валентної зони не співпадають (фотон не випускається, оскільки електрон повинен пройти через проміжний стан і передати імпульс кристалічній решітці).

оптичною прозорістю у видимій області спектру, хімічною стабільністю за високих температур тощо [99].

Стануму (IV) оксид має лише одну стабільну фазу, так званий каситерит (мінеральна форма) або рутил (структура матеріалу). SnO_2 кристалізується в тетрагональну структуру рутила з параметрами ґратки $a = b = 4,737 \text{ \AA}$, $c = 3,186 \text{ \AA}$ [100-102]. В структурі рутилу атоми стануму розташовуються в центрі та оточені шістьма атомами кисню, що розміщені в кутах майже правильного октаедру. Атоми кисню при цьому оточені трьома атомами стануму, які формують рівносторонній трикутник (рис. 1.2).

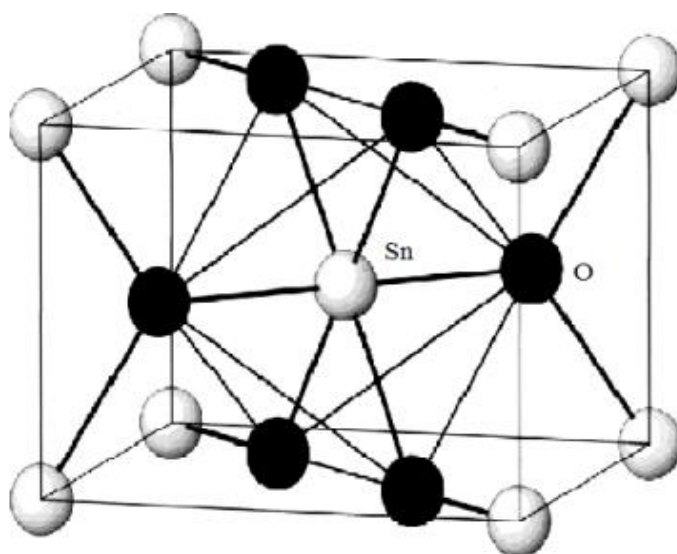


Рис. 1.2 Структура SnO_2 [103]

Сенсори, чутливим елементом в яких є SnO_2 , знаходять вже широке застосування як унікальні порогові датчики, що реагують на присутність в атмосфері шкідливих для організму людини або небезпечних газів, таких як CO , NO , NO_2 , H_2 та ін. [33,49-54,103]. Однак, сенсорні матеріали на основі SnO_2 мають і певні недоліки, до яких відноситься недостатня чутливість, низька селективність, невисока стабільність. Для подолання цих недоліків в сучасній літературі запропоновано використовувати SnO_2 в нанокристалічному стані.

1.3.1 Особливість наноструктурованих шарів SnO_2

Параметри газових сенсорів на основі SnO_2 (стабільність, чутливість, селективність і час відгуку) можуть бути значно поліпшені шляхом зменшення розмірів частинок SnO_2 до нанорозмірності та/або додаванням легуючих добавок (зазвичай, благородних металів або інших оксидів металів) до нього [104].

Нанокристалічні матеріали характеризуються найвищими значеннями сенсорного сигналу завдяки високій питомій

поверхні, і, таким чином, вищій адсорбційній здатності [104]. Частинки стануму (IV) оксиду діаметром $10\div 30$ нм здатні адсорбувати значно більшу кількість молекул різних газів порівняно з масивними матеріалами завдяки більш розгалуженій структурі їх поверхні [105].

Відомо, що чутливість датчика на основі стануму (IV) оксиду безпосередньо пов'язана з розміром частинок та кристалітів SnO_2 і зв'язком між ними [106-109]. Вплив розмірів кристалітів на чутливість датчика, як правило, пояснюється товщиною шару просторового заряду⁴, а остання, в свою чергу, виражається через довжину Дебая⁵ (L_D) електронів SnO_2 [110-112]. Розмір зв'язку між частинками або кристалітами приблизно пропорційний розміру частинок $\approx 0,8d_p$, де d_p – середній розмір кристалітів SnO_2 [107].

На рисунку 1.3 представлена залежність опору, на рисунку 1.4 – чутливості датчика від розмірів кристалітів SnO_2 за результатами досліджень [107]. Чутливість визначалась за формулою (1.1).

⁴ Шар просторового заряду – поверхневий шар напівпровідника, збіднений носіями струму однакового знаку зі знаком поверхневого заряду та збагачений носіями протилежного знаку.

⁵ Довжина Дебая – товщина приповерхневого шару об'ємного заряду, на відстані якого відбувається нейтралізація поверхневого заряду, залежить від концентрації носіїв струму в напівпровіднику.

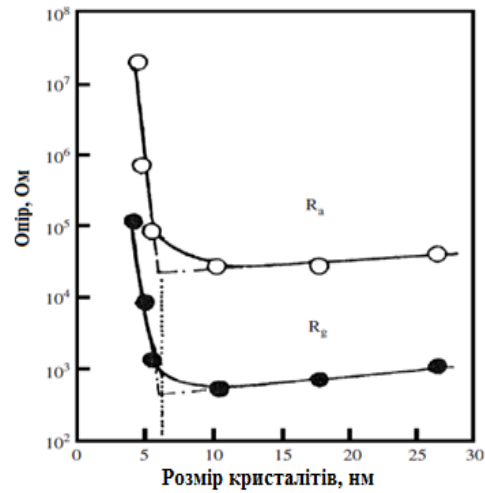


Рис. 1.3 Експериментальні залежності опору датчика на основі SnO_2 , одержаного золь-гель методом, від розміру кристалітів: R_a – опір сенсорного елементу на повітрі, Ом; R_g – опір сенсорного елементу в атмосфері цільового газу, Ом [107]

Як видно з рисунку 1.3, для кристалітів розміром менше ~ 6 нм спостерігається різке збільшення опору датчика. Аналогічні залежності отримані й при вимірюванні чутливості сенсору на основі SnO_2 на присутність газів CO і H_2 в кількості 800 ppm⁶ в повітрі від розмірів його кристалітів (рисунок 1.4).

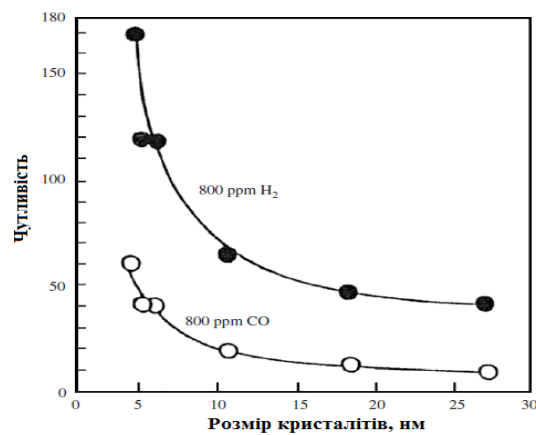


Рис. 1.4 Експериментальні залежності чутливості датчика на основі SnO_2 , одержаного золь-гель методом, від розмірів кристалітів. (Дані наведені для реакції датчика на 800 ppm H_2 та 800 ppm CO за робочої температури 573 К [107])

⁶ $1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ mg} / \text{dm}^3}{\rho}$, де ρ – густина речовини, $\text{кг} / \text{дм}^3$.

Окрім розміру кристалітів і зв'язку між ними, великий вплив чинить й співвідношення площі поверхні до об'єму, збільшення якого призводить до суттєвих змін чутливості сенсору [82]. З цієї точки зору, особливої уваги заслуговують одномірні (1D) наноструктури [104]. Напівпровідникові 1D наноструктури являють собою важливий і широкий клас нанорозмірних дротоподібних структур, які можуть раціонально і передбачувано синтезуватися в одній кристалічній формі з контрольованим хімічним складом, діаметром, довжиною і високоточним рівнем легування [113,114].

1.3.2 Загальна характеристика 1D наноструктур SnO₂

Одномірні нанорозмірні матеріали привернули значну увагу у зв'язку з їхньою важливістю в базових наукових дослідженнях та з потенційним технологічним застосуванням [115,116]. Загальноприйнятим є те, що 1D наноструктури є ідеальними системами для вивчення феномену нанорозмірних матеріалів та дослідження залежності структурних властивостей від їх розміру та розмірності для практичного використання [117]. Очікується також, що 1D наноматеріали відіграватимуть важливу роль як з'єднувальні та функціональні одиниці в розробці електричних, оптичних, електрохімічних і електромеханічних пристроїв наномасштабних розмірностей [95,118].

Маломірні нанорозмірні матеріали, з їх великою питомою поверхнею і можливими квантовими ефектами утримання, демонструють чудові механічні, теплові, хімічні, електричні та оптичні властивості на відміну від їх об'ємних аналогів. Керування визначеними розмірами, кристалічністю та складом 1D-наноструктур призводить до формування у них унікальних властивостей, таким чином, уможливлуючи різні сфери застосування, які були б неможливі у випадку матеріалів об'ємної розмірності [118]. Серед різноманітних 1D наноструктур, напівпровідникові наноструктури стануму (IV) оксиду особливо цікаві завдяки їх перспективному застосуванню в оптоелектронних та електронних пристроях за рахунок хорошої провідності та прозорості у видимій області.

При використанні 1D наноструктур SnO_2 як чутливих елементів газових сенсорів прогнозується наступна їх перевага: морфологія одновимірних матеріалів забезпечує високе значення питомої поверхні при збереженні достатньої їх хімічної і термічної стабільності за мінімального споживання енергії і малої маси. Високі значення питомої поверхні вказують на те, що значна частина атомів (або молекул) буде зосереджена саме на поверхні. Таким чином, реакції між цільовим газом та хімічно активними хемосорбованими молекулами (O^- , O^{2-} , H^+ та OH^-) стають можливими вже за низьких температур.

Типовими 1D наноструктурами є нанодроти, нанотрубки, нанострижні, нанострічки та інші. Нанострижні, нанодроти, нановолокна і нанотрубки – це стрижневі наноструктури, що мають діаметр від $1 \div 200$ нм. Співвідношення геометричних розмірів (відношення довжини до ширини) для нанострижней і нанодротів становить $2 \div 20$ і більше 20, відповідно [119]. Проте, нановолокна мають вищі співвідношення геометричних розмірів, ніж нанодроти. Нанотрубки – в основному, порожнисті нанострижні з певною товщиною стінки. Наносмужки (або нанострічки) – група 1D наноматеріалів, що розглядається як ідеальна система для повного розуміння феномену нанорозмірних матеріалів і можуть бути цінними конструктивними одиницями наноприладів, завдяки їх чіткій геометрії.

Синтез 1D структур з особливими морфологією, формою і складом привернули великий інтерес зовсім нещодавно, завдяки поєднанню таких класів матеріалів як метали, оксиди металів, напівпровідники і полімери [118]. Слід відзначити, що різниця між різними наноструктурами не завжди є очевидною й терміни часто використовуються як синоніми.

1.3.3. Методи отримання 1D наноструктур SnO_2

Розробка методів виготовлення 1D наноструктур є одним з основних напрямків у галузі нанонауки і нанотехнологій [120]. Спосіб синтезу впливає на властивості отриманого порошку, зокрема, на форму, розмір, морфологію та ступінь кристалічності. До найбільш поширених методів одержання 1D

металоксидних наноструктур відносяться гідротермальний синтез, золь-гель метод, темплатний синтез та метод паро-газового транспорту (так званий метод CVD).

Суть *гідротермального методу* полягає в нагріванні водних розчинів реагентів за підвищеної температури (зазвичай, до 573 K). Гідротермальний синтез проводять в автоклавах, частіше футерованих тефлоном. Тривалість обробки варіюється від 10 хв до 24 годин. В процесі нагрівання відбувається підвищення тиску насиченої пари над розчином до значень понад 0,1 МПа (1 атм). Застосування високих тисків, які самі по собі встановлюються в автоклаві в залежності від температури завдяки тиску пари, є характеристикою гідротермального синтезу. Оскільки процес проводять у закритій системі, гідротермальний метод з використанням водних розчинів як реакційного середовища є екологічно чистим.

Як прекурсори в гідротермальному синтезі для одержання наноструктур стануму (IV) оксиду зазвичай застосовується стануму (IV) хлорид [121-123]. Даний метод дозволяє отримувати нанодропи та наноголки SnO_2 діаметром 50÷150 нм і довжиною 10÷100 мкм [121] та нанострижні діаметром 20÷40 нм і довжиною 100÷300 нм [99,122-124]. Проте, слід відмітити, що гідротермальний синтез є складним у апаратурному оформленні та досить енерговитратним. Більш того, до матеріалів, з яких виготовляються реактори та автоклави, висуваються жорсткі вимоги: вони повинні бути хімічно інертними в кислих і лужних середовищах за підвищених температур та тисків.

Золь-гель спосіб реалізується шляхом гідролізу та наступної поліконденсації прекурсорів SnO_2 у водному та спиртово-водних середовищах. Як прекурсори для одержання 1D наноструктур SnO_2 використовують стануму (IV) хлорид [125-129]. Суттєвою перевагою методу золь-гель технології є можливість досягнення високої однорідності матеріалів. Всі вихідні речовини знаходяться в рідкій фазі, їх змішування реалізується на молекулярному рівні, завдяки чому і досягається високий ступінь однорідності. Таким чином, можна

забезпечити високу якість матеріалів по чистоті, складу та однорідності структури і створити високорозвинену поверхню газочутливого шару.

За допомогою способу золь-гель технології одержують нановолокна стануму (IV) оксиду з середнім діаметром в діапазоні 100÷300 нм та довжиною понад 10 мкм [126].

Темплатним синтезом називають процеси, що відбуваються під впливом тих чи інших факторів просторового обмеження, які дозволяють керувати структурою утвореної фази, яка задається за допомогою своєрідного шаблону – темплата. У випадку синтезу 1D наноструктур шаблон забезпечує канали для напрямку росту або осадження матеріалів у 1D вигляді. Є три основних типи шаблонів: позитивний (як темплати для виготовлення нановолокон використовуються карбонові нанотрубки та полімери), негативний (для осадження матеріалів у вигляді 1D наноструктур застосовуються збірні порожнисті циліндричні структури) і поверхневий шаблон (як шаблон використовується відкрита поверхня, що складається з декількох площин – графіт, слюда). Найбільш часто використовують спосіб негативною шаблоном. Темплатний метод комбінують також із методами електроосадження, золь-гель технологією і хімічним осадженням з парової фази [130,131].

Метод темплатного синтезу дозволяє одержувати нановолокна SnO_2 діаметром від 50 до 200 нм, довжиною від 5 до 50 мкм і товщиною стінки від 13 нм [132] та нанодроти діаметром до 8 нм [133]. До недоліків темплатного методу можна віднести м'які умови обробки, що характеризуються слабкою рушійною силою осадження матеріалу, тому процес одержання 1D наноструктур методом темплатного синтезу є досить довготривалим.

Метод *паро-газового транспорту* (метод CVD) для синтезу порошків 1D наноструктур SnO_2 реалізується в інертній атмосфері за підвищених температур (до 1573 K) [134-143]. Як вихідні речовини застосовують металічний станум [135,137-139,141], стануму (II) оксид [134], суміш порошків вуглецю та стануму (IV) оксиду [136].

Цим методом одержують нанодроти, нанострічки та інші 1D структури стануму (IV) оксиду діаметром $40\div 200$ нм та довжиною від декількох десятків до декількох сотень мікрометрів [135-138].

Виходячи з вищесказаного, всі представлені методи мають перспективний потенціал для одержання 1D наноструктур стануму (IV) оксиду. Проте саме метод паро-газового транспорту заслуговує на особливу увагу, оскільки забезпечує високу продуктивність при відносній простоті та доступності. Крім того, даний метод дозволяє отримувати монокристали SnO_2 контрольованої і різноманітної морфології з високим ступенем кристалічності [92,136,144].

1.3.4 Отримання 1D наноструктур SnO_2 методом паро-газового транспорту (CVD)

Утворення частинок стануму (IV) оксиду методом CVD може відбуватись за двома механізмами: «пара-рідина-кристал» (ПРК) та «пара-кристал» (ПК) [143]. Часто в літературі ці механізми приймають один за інший. Розглянемо їх відмінності та особливості.

Ріст ниткоподібних кристалів SnO_2 за механізмом «пара-рідина-кристал», реалізується при додатковому внесенні каталізатору (частинки металу) у реакційну зону, на якому і кристалізується стануму (IV) оксид.

Механізм росту ПРК був запропонований Вагнером та Еллісом на початку 1960-х років для пояснення досліджень росту віскерів силіцію. У відповідності до моделі, для зростання ниткоподібних кристалів обов'язковою умовою є крапля розплавленого металу, що розташована на вершині зростаючого ниткоподібного кристалу. В процесі росту кристала крапля відіграє роль, аналогічну ролі каталізатора в хімічній реакції. Саме тому механізм «пара-рідина-кристал» також називають каталітичним зростанням [92].

Зростання одновимірних кристалів по механізму ПРК відбувається наступним чином. Спочатку частинки зростаючого речовини випаровуються, потім дифундують і розчиняються у краплі рідкої фази (рис. 1.5). Поверхня краплі має більш високий коефіцієнт прилипання і, отже, є кращим місцем

поглинання для вихідних реагентів пари. При насиченні краплі реагентами пари, останні дифундують і осаджуються на кордоні між підкладкою і рідиною.

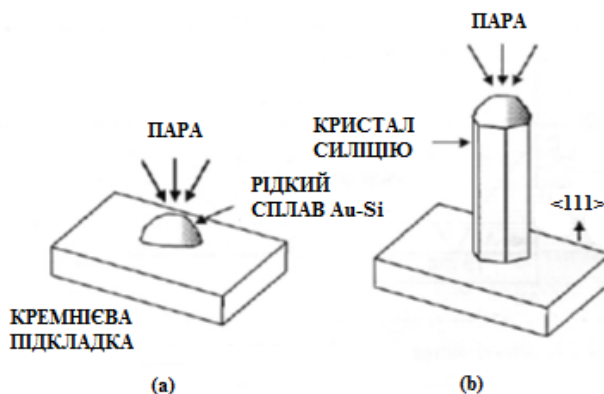


Рис. 1.5 Схематичне зображення основних етапів росту кристалів за механізмом «пара-рідина-кристал»: (а) – початкове зародкоутворення та (b) – подальший ріст [145]

Після осадження відбувається зародкоутворення і починається ріст кристала. Подальша кристалізація призводить до росту кристалу в одному напрямку, і з рештою утворюються одновимірні структури, діаметр яких визначається діаметром каталізатору [92,145,146]. Розмір крапель каталізатора можна контролювати шляхом варіювання товщини плівки каталізатора на підкладці. Загалом, чим тонше плівка, тим більш дрібні краплі утворюються при нагріванні, що призводить до зростання нанодротів меншого діаметру.

В основі утворення кристалів SnO_2 за механізмом «пара-кристал» лежить реакція диспропорціонування:



яка реалізується без внесення каталізатору у реакційну зону. Ця реакція привертає увагу у зв'язку з більшою простотою проведення процесу в порівнянні з каталітичним зростанням та можливістю отримання різноманітних за морфологією структур стануму (IV) оксиду. Змінюючи умови синтезу SnO_2 можна суттєво змінювати морфологію одержуваних частинок. Однак, вплив параметрів синтезу SnO_2 даним методом на морфологію частинок в літературі мало досліджений та майже не освітлений. Проте, безперечно, ріст 1D

наноструктур SnO_2 в цьому випадку може мати місце після утворення металічного стануму, який виступає центром кристалізації одновимірних SnO_2 з газової фази, як і у випадку механізму ПРК, а, отже, тоді механізм ПК трансформується у механізм ПРК. Таким чином, для синтезу 1D наноструктур SnO_2 за реакцією (1.3) необхідно виявити умови, за яких механізм ПК переходить у механізм ПРК, та встановити параметри, що дозволять контролювати морфологію та розміри одержуваних частинок.

До параметрів, що чинять вплив на морфологію частинок, відносяться температура випаровування й кристалізації, тиск, тип газу-носія, його витрата, тривалість процесу. Вибір температури, головним чином, залежить від летючості вихідного матеріалу, і, як правило, температура дещо нижча, ніж температура точки плавлення вихідного матеріалу. Тиск визначається залежно від швидкості випаровування або тиску пари вихідного матеріалу. Тривалість процесу випаровування впливає не лише на кількість, але, також, й на розмір і морфологію продукту (особливо, у випадку механізму ПК). Присутність кисню в паровій фазі при реалізації реакції диспропорціонування також чинить вплив на утворення частинок SnO_2 з певною морфологією.

1.4 Механізм детектування газів нанорозмірними металоксидними сенсорами

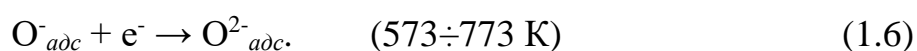
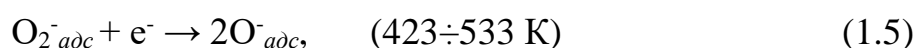
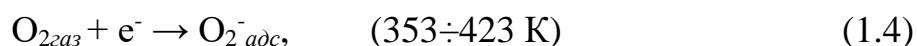
Механізм чутливості газових сенсорів на основі напівпровідникових металоксидів заснований на зворотних ефектах, що виникають в результаті хемосорбції молекул, утворенні областей просторового заряду та зміни концентрації носіїв заряду в приповерхневому шарі. Отже, на поверхні напівпровідникового сенсору мають місце і хімічні, і електричні процеси [147].

В загальному випадку механізм детектування аналіту в повітряному середовищі чутливим напівпровідниковим матеріалом відбувається за наступними стадіями: 1) адсорбція кисню на поверхні; 2) передача йому

електрона; 3) адсорбція аналіту; 4) хімічна реакція; 5) передача електрону металоксидному матеріалу; 6) десорбція продуктів реакції [148].

Адсорбція кисню на поверхні напівпровідникового оксиду включає фізичну та хімічну адсорбцію. Окрім кисню, на поверхні чутливого матеріалу також адсорбуються і молекули води. Окрім цього, на поверхні оксидного матеріалу можуть знаходитись гідроксидні групи. Проте, найбільшу роль в даному випадку відіграє кисень, оскільки володіє високою спорідненістю до електрону.

В звичайних умовах молекули кисню з повітря хемосорбуються на поверхні напівпровідника, взаємодіють з електронами, що знаходяться в напівпровіднику, внаслідок чого утворюються кисневі аніони. При цьому, в залежності від робочої температури можуть мати місце наступні реакції [70]:



Отже, за температури нижче 423 K кисень на поверхні знаходиться в молекулярній формі O_2^- , вище – в йонних формах: O^- та O^{2-} . В результаті цього передавання електронів з поверхні SnO_2 до хемосорбованого кисню утворюється область, що позбавлена електронів (область просторового заряду), яка є областю високого опору. Отже, електропровідність чутливого матеріалу падає.

Далі, газ, що детектується, адсорбується на поверхні SnO_2 і взаємодіє з хемосорбованими аніонами кисню. В результаті відбувається хімічна реакція з вивільненням електронів:



Внаслідок цього збільшується концентрація електронів, зменшується товщина просторового заряду, і, отже, збільшується електропровідність напівпровідника [104,147]. Схематично описаний механізм зображено на рисунку 1.6.

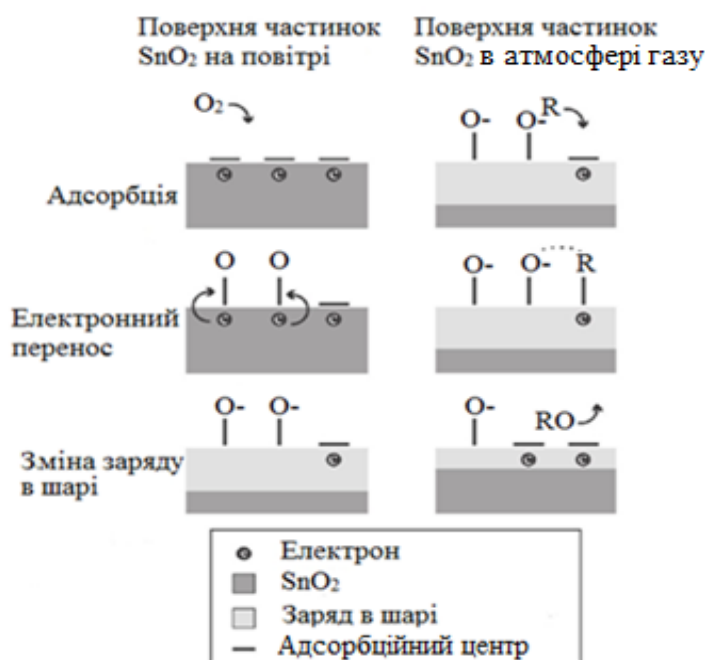


Рис. 1.6 Схематичне зображення стадій механізму детектування аналіту [104]

Провідність сенсорного шару (ΔG) в присутності досліджуваного газу залежить від концентрації останнього за аналітичною залежністю, що встановлюється експериментально [57]:

$$\Delta G \sim \sqrt{P} \sim \sqrt{C}, \quad (1.8)$$

де P – парціальний тиск досліджуваного газу, C – його концентрація.

Оскільки стануму (IV) оксид є напівпровідником n -типу провідності, провідність датчика зростає в присутності відновних газів (таких як CO, H₂ та ін.) і зменшується в присутності окисних газів (наприклад, O₂) [104].

Надзвичайно важливою властивістю газового сенсора, що визначає його стабільність і строк служби, є зворотність його стану при циклічній зміні складу навколишнього середовища. Виходячи з цього, хімічну взаємодію поверхні напівпровідникового оксиду з газовою фазою можна схематично зобразити у вигляді циклічного процесу, як наведено на рисунку 1.7 [70].

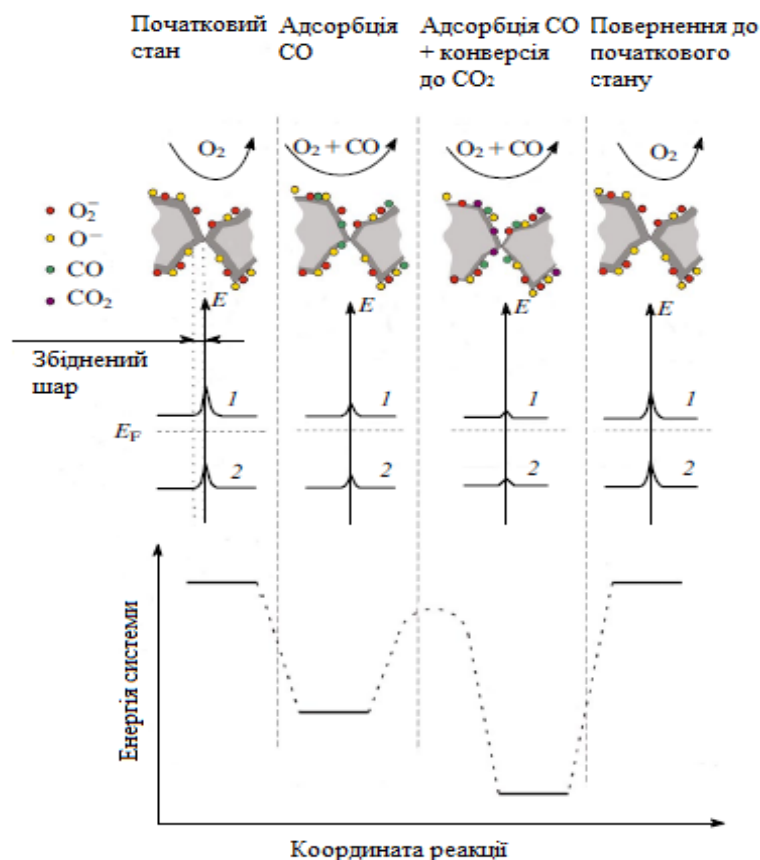


Рис. 1.7 Схема взаємодії аналіту (CO) з поверхнею SnO₂ та зміна енергії системи: 1 – ступень викривлення зони провідності напівпровідника, 2 – ступень викривлення його валентної зони [70]

За наявності домішок (аналіту) в повітрі хемосорбований кисень активно взаємодіє з ними. Такі хімічні реакції проходять з електронним обміном між поверхнею та об'ємом напівпровідника і викликають збільшення або зменшення провідності, яке і вимірюється як сенсорний сигнал. Газоподібні продукти взаємодії тверде тіло-газ десорбуються з поверхні, а витрачені в процесі взаємодії хемосорбовані форми кисню компенсуються в процесі дисоціативної адсорбції кисню на поверхні. В результаті провідність сенсорного матеріалу за відсутності домішок у повітрі повертається до свого вихідного стану. В такому циклі роботи проявляється значна схожість сенсорних матеріалів та каталізаторів гетерогенних реакцій, активні центри яких також задіяні в замкнутому каталітичному циклі. Основною відмінністю сенсорних матеріалів від каталізаторів є те, що взаємодія сенсорних чутливих шарів з

компонентами газової фази в першу чергу повинна забезпечити максимальну зміну власних фундаментальних властивостей (електричних, оптичних, магнітних), а не вихід продукту реакції.

1.4.1 Хімічна модифікація/допування нанорозмірного стану (IV) оксиду для підвищення чутливості та селективності газових сенсорів

Комерційні газові сенсори, що виготовлені на основі SnO_2 , не володіють достатньою чутливістю і селективністю відгуку, що обмежує використання SnO_2 в системах сповіщення. Невисока чутливість SnO_2 обумовлена відносно невеликою кількістю доступних областей для адсорбції кисню (наприклад, в порівнянні з благородними металами) за рахунок утворення потенційних бар'єрів на поверхні частинок [149]. Результатом невисокої селективності сенсорних матеріалів на основі SnO_2 є неможливість виділити внесок того чи іншого типу молекул в інтегральну зміну провідності чутливого матеріалу. Джерелом неселективності сенсорних матеріалів на основі нанокристалічного SnO_2 є наявність на поверхні зерен матеріалу кисневих вакансій (рис. 1.8) [70], які виступають активними центрами і надають поверхні SnO_2 здатність одночасно взаємодіяти з різними за природою молекулами газової фази.

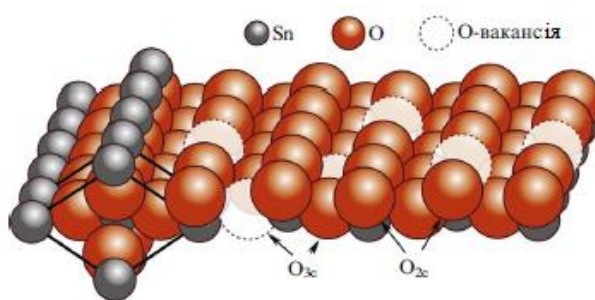


Рис. 1.8 Схематичне зображення поверхні SnO_2 (011). Відмічені кисневі вакансії є центрами неспецифічної адсорбції газових молекул [70]

Для підвищення селективності газочутливих напівпровідникових матеріалів використовують різні фізичні та хімічні підходи: використання напівпроникних мембран [150], каталітичних мембран на поверхні чутливих шарів [151], динамічних температурних режимів роботи сенсорів [152] та

внесення активних компонентів до структури сенсорного матеріалу [70,153]. Найбільш перспективним методом є використання активних компонентів, що може призводити до створення нових активних центрів так званої «рецепторної чутливості» по відношенню до певних газів або до зміни електронної структури матеріалу. В першому випадку мова йде про модифікування поверхні сенсорного матеріалу (спрямована зміна поверхні). Розподілення модифікаторів по поверхні чутливого шару супроводжується створенням нових адсорбційних центрів. В результаті сенсорний матеріал набуває нових хімічних властивостей, які можуть забезпечити специфічність його взаємодії з молекулами газу. Зміна електронної структури відбувається за рахунок допування структури матеріалу. В даному випадку допанти входять в об'єм SnO_2 , заміщуючи атоми стануму в катіонній підрешітці та утворюючи тверді розчини зі стануму (IV) оксидом.

Допант (модифікатор) може змінювати сенсорні характеристики датчика в залежності від його концентрації [154-157], методу введення [158,159], робочої температури сенсору [160,161] та виду детектованого газу [162].

Активні компоненти можуть бути введені різними методами. Модифікування включає додавання модифікатору до готового оксиду. Це може здійснюватись методом імпрегнування або за допомогою механічного змішування. Імпрегнування належить до іонно-обмінних / адсорбційних процесів. Це найпростіший спосіб виготовлення модифікованого матеріалу. Розчин, що містить активний компонент, контактує з порошком стануму (IV) оксиду, після чого продукт висушується та / або прожарюється за визначеної температури. В методі механічного змішування готовий оксид та сполука активного компоненту змішуються механічним способом. В подальшому розклад сполуки модифікатору відбувається під час термічної обробки суміші. Допування більш складний у виконанні метод, оскільки передбачає внесення допантив безпосередньо в процесі синтезу SnO_2 : так званий процес осадження або співосадження. Безсумнівною перевагою даного методу є більш рівномірне розподілення активного компоненту [163].

Як модифікатори (допанти) можуть виступати кластери Au , PdO_x , PtO_x , RuO_x , а також оксиди d-елементів – CuO , NiO , Fe_2O_3 , MoO_3 , V_2O_3 та ін. [70]. Вибір активного компонента залежить від типу детектованого газу. Кластери благородних металів використовуються для доповнення сенсорних елементів, призначених для визначення газів-окисників (O_2 , NO_2) та газів, які не проявляють чітко виражених кислотно-основних властивостей (CO , H_2 , CH_4). Для визначення основних або кислотних газів використовуються кластери оксидних каталізаторів – оксиди молібдену та ванадію для визначення основних газів; оксиди купруму, нікелю, феруму, лантану – для знаходження кислотних газів. Хоча, деякі активні компоненти можуть підвищувати селективність та чутливість по відношенню до газів різної природи. Наприклад, сенсори на основі SnO_2 , допованого індієм, проявляють чутливість як до відновних, так і до окислюваних газів в залежності від концентрації та робочої температури [162]. Зазвичай, кількість модифікатора (допанта), що необхідна для поліпшення продуктивності датчика, є досить низькою (зазвичай, менше 10 мас. %) [104].

1.4.2 Особливості детектування газів в датчиках на основі нанорозмірного допованого SnO_2

Допанти можуть мати різний вплив на сенсорні властивості SnO_2 , в тому числі, призводити до пригнічення росту зерен SnO_2 (блокувати ріст частинок), змінювати довжину Дебая, впливати на швидкість утворення кристалографічних дефектів наночастинок SnO_2 і змінювати взаємодію поверхні датчика з навколишнім газом. Таким чином, кожний допанти впливає на розмір частинок SnO_2 в різній мірі і, можливо, через різні механізми.

Теоретично встановлено, що додавання Al^{3+} і Sb^{5+} до ґратчастої структури Sn^{4+} призводить до збільшення та зменшення електронної довжини Дебая SnO_2 , відповідно, що підтверджується експериментально. На рисунку 1.9 показано зміну чутливості допованого і недопованого SnO_2 від розміру кристалітів і ці дані узгоджуються з виміряними значеннями довжини Дебая для допантив алюмінію та стибію [107].

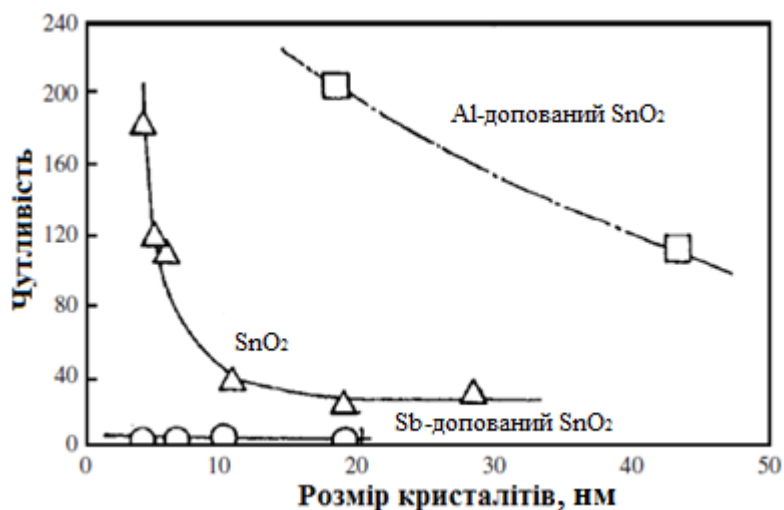


Рис. 1.9 Чутливість датчика на основі SnO₂ (чистого та допованого), одержаного золь-гель методом, від розмірів кристалітів (дані наведені для реакції датчика на 800 ppm H₂ за робочої температури 573 K) [107]

Термообробка є невід'ємним етапом в процесі виготовлення датчика [104], і призводить до значної реструктуризації кристалітів SnO₂. Наявність допантів в цьому випадку може обмежити ступінь злипання частинок SnO₂. Так, при дослідженні впливу різних допантів на розмір кристалітів SnO₂ було виявлено, що останні для трьох досліджених допантів Au, Pd і Pt становили 34 нм, 20 нм і 26 нм, відповідно [83].

При описі хімічних і фізичних процесів взаємодії газу з поверхнею допованого SnO₂ використовують два механізми: електронний та каталітичний. Електронний механізм представляє процес допування. В цьому випадку в реакції задіяні атоми (рис. 1.10,а). У випадку електронного механізму, так званого механізму управління енергією Фермі, відновний газ реагує з поверхнею металевого допанту, при цьому вивільняється електрон, що транспортується до SnO₂. Зміни в електронній густині біля поверхні SnO₂ призводять до зниження опору [104]. Допанти можуть спричинювати зміни в концентрації зарядів матриці SnO₂, каталітичній активності, поверхневому потенціалі, призводити до формування нових донорних чи акцепторних енергетичних станів, а також впливати на фізичні властивості матеріалу [164,165]. Це, в свою чергу,

призводить до змін в електричних характеристиках. Залежно від природи допantu, останній може спричинювати зростання провідності завдяки додатковим електронам, доступним в решітці (донорні домішки), або до збільшення опору, оскільки рівень кисневих вакансій компенсується рівнем акцепторів (акцепторні домішки) [165].

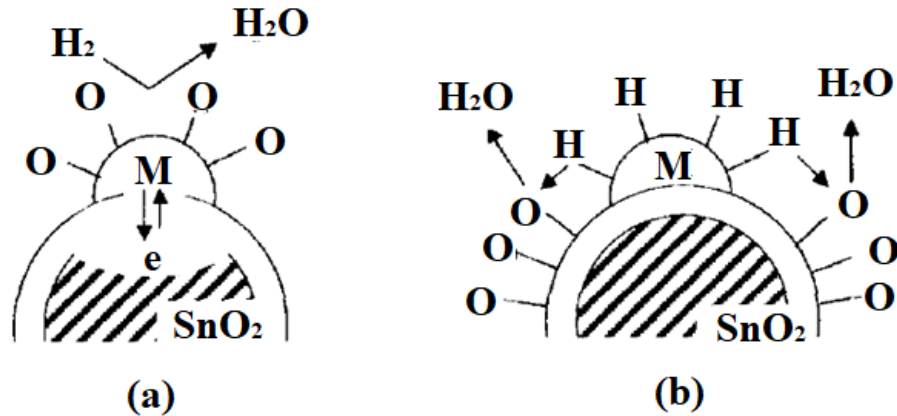


Рис. 1.10 Електронна (а) та хімічна (б) схеми взаємодії газу з поверхнею допованого металом SnO_2 [164]

За каталітичним механізмом, що також називається хімічним, металевий модифікатор виступає як каталізатор, з якого стиснений газ транспортується до поверхні SnO_2 , де реагує з адсорбованим киснем, а вивільнений електрон призводить до зменшення опору. Дана схема відноситься до процесу модифікування (рис. 1.10,б). Модифікування мікроструктури матеріалу має на увазі створення нових активних центрів по відношенню до певних газів.

Основна відмінність між електронним і каталітичним механізмами полягає в транспортуванні частинок між добавкою і SnO_2 . В електронній моделі відбувається перенесення електронів; в хімічній моделі – перенесення атомів. На рисунку 1.11 схематично зображені обидва механізми детектування на допованому металоксидному напівпровіднику.

Як видно з рисунка 1.11, в хімічній схемі реакція відбувається на поверхні оксиду. В електронному механізмі реакція відбувається на поверхні допantu, а

оксид металу використовується як матеріал для вимірювання зміни електричного сигналу.

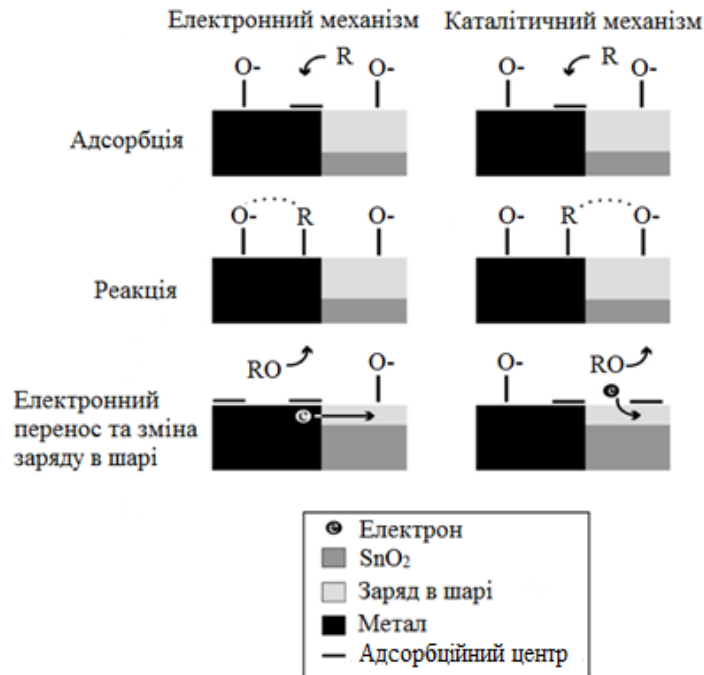
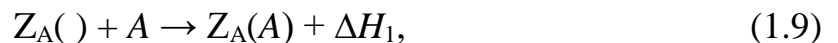


Рис. 1.11 Схематичне зображення основних етапів електронного та каталітичного механізмів датчика на основі SnO_2 [104]

1.4.3 Вплив температури на сенсорний відгук чутливих шарів на основі нанорозмірного SnO_2

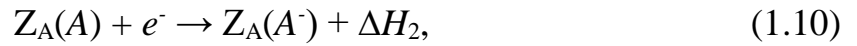
Оскільки всі етапи взаємодії кисню (так званого сенсibiliзуючого газу) з поверхнею чутливого шару датчика на основі SnO_2 перебігають з певними тепловими ефектами, то чутливість його до різноманітних газів залежить від температури [153, 154]. Розглянемо вплив температури на чутливість металоксидних датчиків.

Спочатку кисень взаємодіє з активними центрами поверхні SnO_2 :



де A – сенсibiliзуючий газ (кисень); $Z_A()$ – центр його адсорбції (незайнятий); $Z_A(A)$ – нейтральна форма адсорбованого кисню A ; ΔH_1 – теплота адсорбції нейтральних частинок.

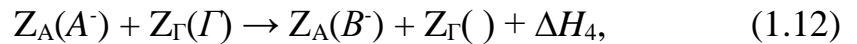
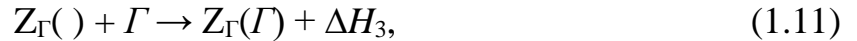
Далі фізично сорбований кисень взаємодіє з електроном:



де $Z_A(A^-)$ – заряджена форма адсорбованого оксигену A ; ΔH_2 – теплота утворення зарядженої форми.

Умовою утворення $Z_A(A) \in \Delta H_1 \geq kT_0$, де T_0 – температура детектування.

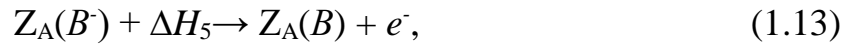
Потім, відновний газ Γ адсорбується на поверхні і реагує з хемосорбованим оксигеном $Z_A(A^-)$:



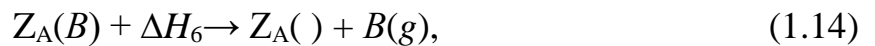
де $Z_\Gamma(\)$ – центр адсорбції Γ .

Умовою утворення $Z_\Gamma(\Gamma) \in \Delta H_3 > kT_0$.

Хемосорбований продукт реакції $B(g)$ може характеризуватись більш низьким розташуванням енергетичного рівня відносно дна зони провідності порівняно з $Z_A(A^-)$. Це призводить до емісії електрона в зону провідності і відповідно до реакції:

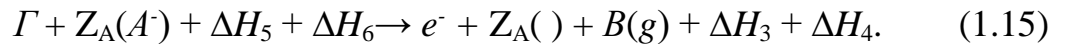


умовою перебігу якої є $|\Delta H_5| < |\Delta H_2|$. Кінцевою стадією всього процесу є десорбція продукту:



що спричиняє регенерацію вільних центрів адсорбції сенсibiliзуючого газу A .

Сумарна реакція детектування бути мати вигляд:



З рівняння (1.13) видно, що один електрон повертається в зону провідності при кожному акті утворення вакантного місця для адсорбції сенсibiliзатора. Оскільки центри адсорбції $Z_\Gamma(\)$ не входять в (1.15), то енергетика процесу не залежить від того, як відбувається зближення Γ та A^- , тобто від механізму взаємодії газу з хемосорбованим оксигеном.

Проте, дана модель пояснює вплив газу на електропровідність лише за наявності кисню в навколишньому об'ємі. Вузький температурний інтервал, в якому спостерігається чутливість адсорбента до визначуваного газу, може бути пов'язаний з тим, що за малої робочої температури T_0 продукти реакції не будуть десорбуватись, тобто буде неможливою регенерація центрів адсорбції кисню. Якщо ж T_0 досить велика, адсорбція як кисню, так і відновлювального газу стає неможливою.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Таким чином, на підставі представленого літературного огляду можна стверджувати, що створення нових ефективних напівпровідникових датчиків на основі стануму (IV) оксиду далекі від досягнення кінцевої мети, при цьому головною задачею є поліпшення таких параметрів як чутливість, селективність та стабільність. Виходячи з цього, основними напрямками дослідження в даній роботі є:

- спрямований синтез наноструктур на основі SnO_2 методом парового газопереносу (метод CVD), що володіє високою продуктивністю при відносній простоті і доступності методу, який дозволить отримувати монокристалічні наноструктури контрольованої морфології. Даний метод є мало вивченим, тобто, на сьогодні майже відсутні відомості щодо впливу режимних параметрів синтезу CVD на фізико-хімічні характеристики отриманого нанорозмірного SnO_2 , а також не ведеться досліджень, спрямованих на виявлення закономірностей контрольованої зміни морфології останнього;
- вивчення фізико-хімічних, оптичних та електронно-сенсорних властивостей недопованих та допованих наноструктур стануму (IV) оксиду, синтезованих CVD методом;
- визначення принципової можливості ефективного використання 0D та 1D наноструктур на основі монокристалів SnO_2 в газових датчиках. Останні, виходячи з аналізу сучасних літературних джерел, мають

високі значення питомої поверхні, тому очікується, що використання 1D наноструктур дозволить знизити робочу температуру датчика майже до кімнатної при збереженні високої його чутливості.

Таким чином, створення на основі наноструктур стануму (IV) оксиду чутливих шарів газових сенсорів з високими сенсорними характеристиками потребує поглиблених досліджень наукових засад цілеспрямованого синтезу. Центровим завданням в даному випадку є вибір методу отримання наноструктур SnO₂, встановлення умов проведення і технологічних особливостей синтезу та дослідження їх фізико-хімічних, оптичних та електронно-сенсорних властивостей, знання яких дозволить виготовляти на основі SnO₂ ефективні датчики з певним набором фізико-хімічних і сенсорних характеристик.

Очікується, що плівки з таких наноструктур SnO₂ будуть з успіхом використовуватись в системах моніторингу навколишнього середовища, пристроях контролю витоків з газової апаратури, обладнання та газопроводів систем газопостачання в робочих зонах, системах забезпечення безпеки робіт та сигналізації до вибухонебезпечних концентрацій природного та горючих газів в шахтах та робочих зонах, пожежній сигналізації, системах контролю неперервних технологічних процесів, пов'язаних зі зміною газового середовища, в металургії, нафтохімії, газопереробці, пристроях контролю повноти згорання палива та складу продуктів горіння в теплоенергетиці, металургії, автомобільному транспорті тощо.

2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Характеристика вихідних реактантів та продуктів синтезу

Стануму (II) хлорид (SnCl_2) – білі кристали. Молекулярна маса 189,6. $T_{\text{пл.}} = 520 \text{ K}$; $T_{\text{кип.}} = 925 \text{ K}$, густина за температури 298 K становить $3,95 \text{ г/см}^3$, розчинність (г/100 г води) у воді за температур: 273 K – 83,9; 288 K – 269,8.

Стануму (IV) ізопропоксид в ізопропанолі ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Sn}$) – безбарвна рідина. Молекулярна маса 355. Розчинний в спиртах, кетонах та ефірах.

Оксалатна кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) – білі кристали. Молекулярна маса 90. $T_{\text{пл.}} = 463 \text{ K}$, густина за температури 298 K становить $1,36 \text{ г/см}^3$, розчинність (г/100 г води) у воді за температур: 293 K – 10,0; 373 K – 120,0.

Натрію оксалат ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) – прозорі кристали. Молекулярна маса 134. $T_{\text{пл.}} = 463 \text{ K}$, густина за температури 298 K становить $2,34 \text{ г/см}^3$, розчинність (г/100 г води) у воді за температур: 293 K – 3,4; 373 K – 6,5.

Амонію оксалат ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) – прозорі кристали. Молекулярна маса 124. Густина за температури 298 K становить $1,50 \text{ г/см}^3$, розчинність (г/100 г води) у воді за температур: 293 K – 4,5; 373 K – 34,6.

Стануму (II) оксалат (SnC_2O_4) – прозорі кристали. Молекулярна маса 206,7. $T_{\text{пл.}} = 553 \text{ K}$, густина за температури 298 K становить $3,56 \text{ г/см}^3$, у воді нерозчинний.

Етиловий спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) – безбарвна рідина з характерним запахом та пекучим смаком. Молекулярна маса 46. $T_{\text{пл.}} = 159 \text{ K}$; $T_{\text{кип.}} = 351 \text{ K}$; густина за температури 293 K становить $0,79 \text{ г/см}^3$. Змішується у всіх співвідношеннях з водою, спиртами, діетиловим ефіром, гліцерином, хлороформом, ацетальдегідом, бензином.

Ізопропіловий спирт ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) – безбарвна рідина зі спиртовим запахом. Молекулярна маса 60. $T_{\text{пл.}} = 184 \text{ K}$; $T_{\text{кип.}} = 355 \text{ K}$; густина за температури 293 K

становить $0,79 \text{ г/см}^3$. Змішується як з водою, так і з органічними розчинниками у всіх співвідношеннях.

Бутиловий спирт ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) – безбарвна в'язка рідина з характерним запахом сивушного масла. Молекулярна маса 74. $T_{\text{пл.}} = 183 \text{ К}$; $T_{\text{кип.}} = 390 \text{ К}$; густина за температури 293 К становить $0,81 \text{ г/см}^3$. Змішується з органічними розчинниками, помірно розчиняється у воді – $7,6 \text{ г}$ на 100 г води.

Пентан-2,4-діон ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) – безбарвна рідина з запахом ацетону та оцтової кислоти. Молекулярна маса 100; $T_{\text{кип.}} = 413 \text{ К}$; густина за температури 293 К становить $0,98 \text{ г/см}^3$. Змішується з органічними розчинниками, розчинність у воді – 16 г на 100 г води.

Вода (H_2O) – безбарвна рідина. Молекулярна маса 18. $T_{\text{пл.}} = 273 \text{ К}$; $T_{\text{кип.}} = 373 \text{ К}$; густина 1 г/см^3 . Основні вимоги до якості знесоленої води за ГОСТ 6709-53. Вода повинна бути прозорою безбарвною рідиною, не мати запаху, рН 6,6.

Аргентуму нітрат (AgNO_3) – прозорі кристали. Молекулярна маса 169,87. $T_{\text{пл.}} = 483 \text{ К}$; густина за температури 298 К становить $4,35 \text{ г/см}^3$; розчинність (г/100 г води) у воді за температур: $293 \text{ К} - 222,5$; $288 \text{ К} - 770$.

Стануму (IV) оксид (SnO_2) – прозорий кристалічний порошок. Молекулярна маса 150,71. $T_{\text{пл.}} = 463 \text{ К}$, густина $6,95 \text{ г/см}^3$. Не розчиняється в воді, стійкий у водних розчинах кислот, солей, лугів, різноманітних відновників.

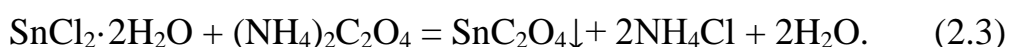
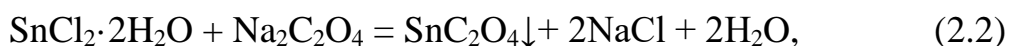
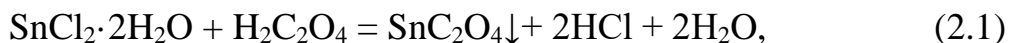
2.2 Синтез стануму (II) оксалату

Як вихідні речовини використовували наступні варіації прекурсорів: стануму (II) хлорид та оксалатну кислоту (зразок А); стануму (II) хлорид та амонію оксалат (зразок В); стануму (II) хлорид та натрію оксалат (зразок С). Порошок $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою $23,8 \text{ г}$ (що відповідає 20 г хлориду стануму (II) безводного) переносили до термостійкої склянки та додавали 200 см^3 дистильованої води. Готували 200 см^3 розчину оксалатної кислоти (або амонію оксалату, або натрію оксалату) з врахуванням півторакратного надлишку для

більш повного осадження оксалату стануму (наважка оксалатної кислоти – 20 г; наважка амонію оксалату – 19,7 г; наважка натрію оксалату – 21,3 г).

Обидва розчини нагрівали до температури 343 К і до гарячого розчину стануму (II) хлориду приливали гарячий розчин оксалатної кислоти (або амонію оксалату, або натрію оксалату).

В результаті відбувались реакції:



Далі одержану суспензію переносили на лійку Бюхнера, де проводили фільтрування за зниженого тиску на колбі Бунзена для відділення рідкої фази від осаду. Одночасно з фільтруванням здійснювали промивання осаду дистильованою водою до відсутності реакції на Cl^- -йони (їх наявність у фільтраті перевіряли реакцією з розчином AgNO_3 концентрацією 0,1 М). Після цього осад висушували за температури 378 К впродовж 2 годин.

2.3 Методики синтезу стануму (IV) оксиду

2.3.1 Термічний спосіб

За термічним способом стануму (IV) оксид отримували розкладанням стануму (II) оксалату в муфельній печі в атмосфері повітря за температури 1023 К протягом 2 годин.

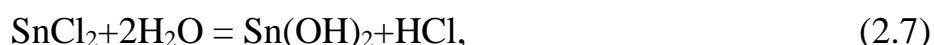
При цьому відбувались наступні реакції:



2.3.2 Золь-гель метод в спиртовому розчині

Для одержання SnO_2 золь-гель методом в спиртовому розчині наважку стануму (II) хлориду розчиняли в спирті (етиловому, ізопропіловому, бутиловому). Одержаний розчин перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом 2 годин. Далі розчин залишали на 24 години. Після цього випаровували зі зразку спирт. Осад, що утворився, прожарювали впродовж 1 години в муфельній печі за температури 1023 K.

При використанні спирту як розчинника для синтезу стануму (IV) оксиду відбувалися наступні процеси: спочатку проходив гідроліз стануму (II) хлориду до гідроксиду, далі – термічне розкладання гідроксиду до стануму (II) оксиду з подальшим його окисненням у станум (IV) оксид:



2.3.3 Золь-гель метод з алкооксидів

За методикою золь-гель методу з алкооксидів стануму (IV) оксид отримували зі стануму (IV) ізопропоксиду. До розчину стануму (IV) ізопропоксиду в ізопропанолі додавали пентан-2,4-діон при перемішуванні. Одержаний розчин перемішували за допомогою магнітної мішалки впродовж 1 години. Далі до розчину додавали дистильовану воду в співвідношенні $W = [\text{Sn}(\text{OR})_4] / [\text{H}_2\text{O}] = 2:1$, підігрівали до 333 K і продовжували перемішування за встановленої температури протягом 30 хвилин. Утворений в результаті гідролізу осад відділяли центрифугуванням, висушували у вакуумі впродовж 48 годин за температури 403 K та прожарювали у вакуумі за температури 673 K протягом 2 годин.

2.3.4 Метод паро-газового транспорту в інертному середовищі

Синтез стануму (IV) оксиду методом паро-газового транспорту проводили термічним розкладанням прекурсор стануму (II) оксалату в інертному середовищі. Для створення інертного середовища використовували азот з об'ємною часткою кисню 0,005%.

Схема експериментальної установки синтезу стануму (IV) оксиду зображена на рисунку 2.1.

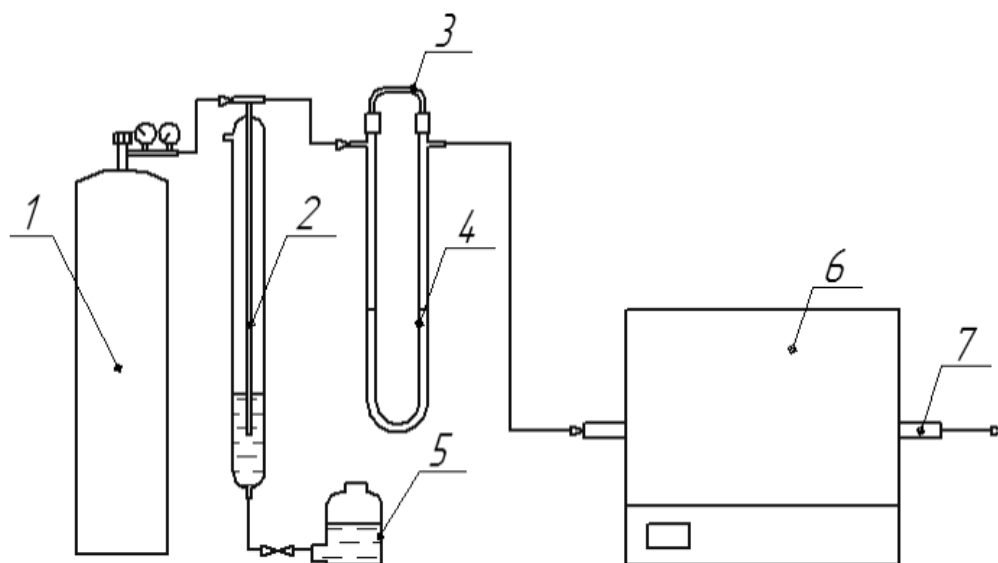


Рис. 2.1 Схема експериментальної установки: 1 – балон з азотом, 2 – маностат, 3 – капіляр, 4 – реометр, 5 – напірна склянка, 6 – трубчаста піч, 7 – кварцова трубка (реактор)

Невелику кількість прекурсор засипали в керамічний човник, який розташовували в центрі кварцового реактора. Реактор з човником поміщали в горизонтальну трубчасту піч, після чого проводили продувку реактора азотом впродовж 10 хв. Встановивши витрату азоту $100 \div 150 \text{ см}^3/\text{хв}$, піч нагрівали до температури 873 К. При досягненні заданої температури, припиняли подачу азоту, догрівали піч до температури проведення синтезу (1123, 1223, 1323 К) та витримували впродовж заданого часу (4 години, 6 годин, 8 годин).

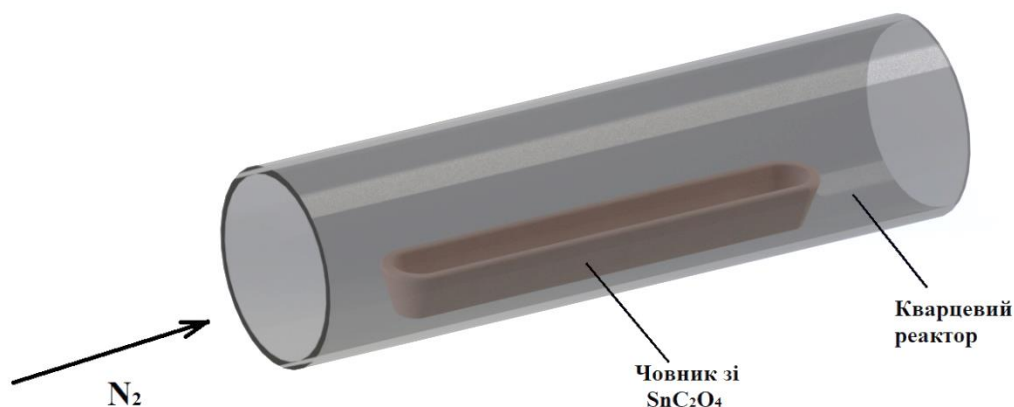


Рис. 2.2 Схема розміщення човника в реакторі

Розкладання стануму (II) оксалату відбувалося за реакціями:



2.3.5 Метод паро-газового транспорту з додаванням кисню до газу-носія

У випадку проведення синтезу з додаванням кисню, установка додатково оснащувалась капіляром, який забезпечував необхідну для синтезу витрату кисню, а, отже, і відсотковий вміст кисню в газі (рис. 2.3).

Після встановлення витрати азоту $150 \text{ см}^3/\text{хв}$ піч нагрівали до температури 873 K і витримували впродовж 30 хв . Після цього до газу-носія підмішували повітря у кількостях, що відповідають $1, 2, 3, 4, 5 \%$ об. O_2 . Далі проводили термообробку зразків за температури 1323 K протягом 1 години.

Утворений за реакцією (2.11) станум взаємодіяв з киснем за реакцією:



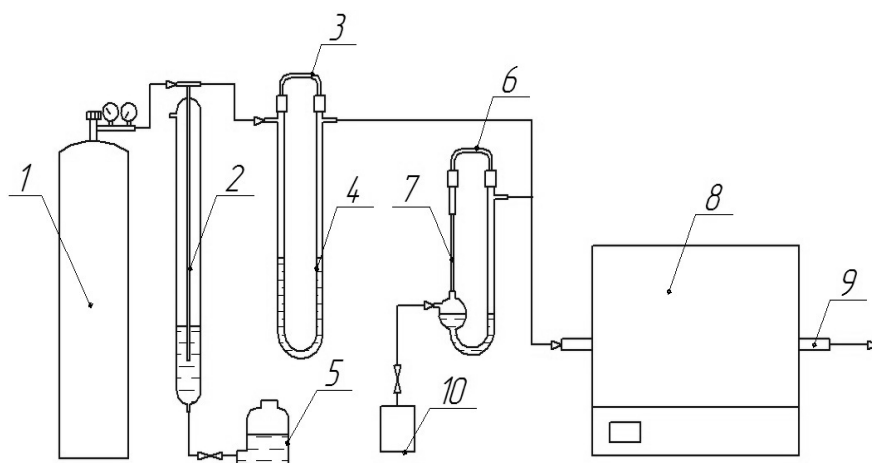


Рис. 2.3 Схема експериментальної установки: 1 – балон з азотом, 2 – маностат, 3 – капіляр (N₂), 4 – реометр, 5 – напірна склянка, 6 – реометр, 7 – капіляр (повітря), 8 – трубчатая піч, 9 – кварцова трубка (реактор), 10 – компресор

2.3.6 Синтезовані зразки нанорозмірного стануму (IV) оксиду

Назви зразків стануму (IV) оксиду, які були одержані за методиками синтезу, наведеними в п. 2.3.1-2.3.5, представлено в таблиці 2.1.

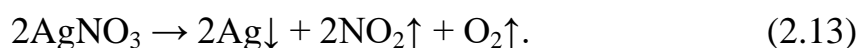
Таблиця 2.1

Зразки SnO₂, синтезовані різними методами

Метод синтезу	Назва зразка	
Термічний спосіб	TSnO ₂	
Золь-гель в етиловому спирті	3ESnO ₂	
Золь-гель в ізопропіловому спирті	3PISnO ₂	
Золь-гель в бутиловому спирті	3BSnO ₂	
Золь-гель метод зі стануму (IV) ізопропоксиду	3ISnO ₂	
Метод паро-газового транспорту в інертному середовищі	0DSnO ₂	1DSnO ₂
Метод паро-газового транспорту з додаванням оксигену:	0DO1SnO ₂	
1% O ₂		
2% O ₂	0DO2SnO ₂	
3% O ₂	0DO3SnO ₂	
4% O ₂	0DO4SnO ₂	
5% O ₂	0DO5SnO ₂	

2.4 Спрямована модифікація синтезованих нанопорошків стануму (IV) оксиду

Модифікування зразків SnO₂ аргентумом. Модифікований аргентумом SnO₂ з теоретичним вмістом Ag, % мас.: 2, 5, 7, 10 отримували методом просочування порошку SnO₂ розчином аргентуму (I) нітрату та подальшим термічним розкладанням останнього. Для цього до наважки SnO₂ масою 0,2 г додавали розрахований об'єм розчину AgNO₃. Одержану суспензію заливали бідистилятом (1 см³) і залишали на 7 днів в скляних бюксах. Далі зразки висушували за температури 383 К впродовж 1 години і прожарювали в трубчатій печі за температури 673 К впродовж 2 годин. При цьому відбувалась хімічна реакція:



2.5 Дослідження фізико-хімічних характеристик одержаних нанорозмірних порошків SnO₂

2.5.1 Термічний аналіз

Комплексний термічний аналіз проводили на термоаналізаторі «Derivatograf Q-1500» у середовищі повітря зі швидкістю нагріву 10 °/хв у тиглях з кварцу.

2.5.2 Дослідження морфології та визначення розмірів частинок синтезованих зразків методом електронної мікроскопії

Морфологію отриманих зразків досліджували методом скануючої електронної мікроскопії на приладі РЕМ 106И. Для проведення скануючої електронної мікроскопії зразок поміщали на металеву підкладинку круглої форми з наявним на ній шаром аморфної вуглецевої плівки для уникнення стороннього намагнічування. Підкладинку вносили в камеру мікроскопа РЕМ-106И, закривали камеру і відкачували з неї повітря. Після цього сканували

поверхню зразка, одержуючи зображення за різного збільшення, а також визначали поелементний вміст зразка у довільно вибраних точках.

Розмір частинок досліджуваних зразків визначали на просвічуючому електронному мікроскопі ПЕМ 100-01. Для проведення просвічуючої електронної мікроскопії суспензію досліджуваного зразку, попередньо дисперговану з допомогою УЗ-диспергатора АОУЕ 9050 на частоті 50 кГц, наносили на сітчасту мідну підкладку у формі круга. За допомогою лампи розжарювання висушували підготовлені зразки. Після цього підкладку поміщали на тримач і вводили в камеру електронного мікроскопа. Для уникнення взаємодії потоку електронів від гармати з молекулами повітря в камері мікроскопа створювали глибокий вакуум. Під дією потоку електронів (поглинених і відбитих) одержували зображення зразків з різним збільшенням.

2.5.3 Рентгенівські методи аналізу

Отримані зразки досліджували на рентгенівському дифрактометрі Ultima IV Rigaku з CuK α випромінюванням. Режим роботи джерела рентгенівського випромінювання 40кВ, 30 мА. Діапазон кутів сканування 2θ : від -3 до 162° , ширина кроку сканування – $0,0001^\circ$.

Фазовий аналіз та визначення структурних параметрів проводили за допомогою програмного забезпечення дифрактометра PDXL (бази даних дифрактограм ICDD/PDF-2 та PDF-4 і COD).

2.5.4 Дослідження синтезованих зразків методом інфрачервоної спектроскопії

Для проведення дослідження наважки зразків, попередньо висушені за температури 383 К, змішували з попередньо прожареним KBr (for spectroscopy, “Aldrich”) у співвідношенні зразок/KBr = 1/30. Інфрачервоні спектри пропускання стануму (IV) оксиду записували на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FTIR в області частот $4000 \div 400 \text{ см}^{-1}$. Для обробки спектрів використовувалося програмне забезпечення фірми-постачальника. ІЧ-спектри

відбиття в цій же області записували з використанням пристрою/приставки “SMART Collector” при роздільній здатності 8 см^{-1} .

2.5.5 Визначення питомої поверхні та пористої структури

Ексикаторний метод адсорбції пари бензолу. Наважки зразків стануму (IV) оксиду, попередньо висушені за температури 383 К впродовж 1 години, поміщали в попередньо висушені і зважені скляні бюкси. Бюкси з наважками SnO_2 зважували і ставили в ексикатор, де знаходилася ємність з бензолом. З інтервалом в 15 хвилин бюкси зі зразками виймали з ексикатора, вимірювали зміну маси і знову поміщали в ексикатор. Вимірювання маси проводили до тих пір, поки різниця мас за чотирьох останніх вимірювань не змінювалась. Після цього розраховували питому площу поверхні (S_{num} , $\text{м}^2/\text{г}$) за формулою:

$$S_{\text{num}} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot N_A \cdot S_0}{m \cdot M_{\text{C}_6\text{H}_6}}, \quad (2.14)$$

де $m_{\text{C}_6\text{H}_6}$ – маса поглинутої пари бензолу, г; N_A – стала Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$); S_0 – площа поверхні, яку займає одна молекула бензолу ($39 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$); m – маса наважки, г; $M_{\text{C}_6\text{H}_6}$ – молекулярна маса бензолу (78 г/моль).

Методом адсорбції толуолу із його розчинів в ізооктані. Наважки зразків SnO_2 , попередньо висушені за температури 383 К впродовж 1 години, поміщали в пробірки з притертими пробками. В пробірки приливали по 3 см^3 розчину, що містив 40% об. толуолу та 60% об. ізооктану (показник заломлення $n_{D(6)} = 1,4329$). Через 24 години (після встановлення адсорбційної рівноваги) визначали показник заломлення розчину та розраховували питому поверхню за формулою [12]:

$$\begin{aligned} S_{\text{num}} &= a_m \cdot N_A \cdot \omega_m \cdot 10^{-20} = \frac{V \cdot (n_{D(6)} - n_{D(p)}) \cdot \rho_T}{g \cdot 100 \cdot k \cdot (1 - c) \cdot M} = \\ &= 47400 \cdot (V / g) \cdot (n_{D(6)} - n_{D(p)}) \end{aligned}, \quad (2.15)$$

де a_m – кількість адсорбованого толуолу, моль/г; N_A – стала Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); $\omega_m = 53$ Å; V – об'єм вихідного розчину толуолу в ізооктані, см³; g – маса наважки, г; $n_{D(6)}$ та $n_{D(p)}$ – показники заломлення вихідного та рівноважного розчинів; ρ_t – густина толуолу ($0,8669$ г/см³); k – зміна коефіцієнту рефракції при зміні концентрації толуолу на 1% (об.) ($0,001054$); c – об'ємна доля толуолу в розчині ($0,4$); M – молярна маса толуолу (92 г/моль).

За одержаними значеннями питомої поверхні, припускаючи, що частинки мають сферичну форму, розраховували діаметр частинок стануму (IV) оксиду за формулою [11]:

$$d = \frac{6}{S_{num} \cdot \rho_{SnO_2}}, \quad (2.16)$$

де ρ_{SnO_2} – густина стануму (IV) оксиду ($7,036$ г/см³).

Метод адсорбції-десорбції азоту. Наважки зразків стануму (IV) оксиду, попередньо висушені за температури 373 К, поміщали в камеру приладу Quantachrome® Autosorb, де створювали глибокий вакуум. Потім в камеру подавали рідкий азот з Дьюара (температура 77 К). Азот поступово випаровувався і сорбувався в порах зразків (тривалість адсорбції – 20 годин). Десорбцію азоту проводили впродовж 20 годин за температури 393 К. Масу азоту, сорбованого та десорбованого зразком, визначали за алгоритмом, вбудованим в програмне забезпечення приладу Quantachrome® Autosorb, що базується на рівняннях ізотерм Ленгмюра та Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ). Аналогічним чином визначали пористу структуру зразків.

2.5.6 Рентгенофлюоресцентний аналіз

Хімічний склад всіх отриманих зразків визначали шляхом вимірювання масової частки хімічних елементів в зразках методом неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлюоресцентного аналізу за допомогою приладу EXPERT 3L.

Діапазон хімічних елементів (діапазон контролю), що виявляються: від магнію (^{12}Mg) до урану (^{92}U). Об'єкти контролю (проби) – тверді, порошкоподібні, рідкі. Діапазон вимірювання масових часток (концентрацій) елементів – від 0,005 % до 100 %.

2.5.7 Раман спектроскопія

Спектри комбінаційного розсіювання молекул стануму (IV) оксиду записували з допомогою Renishaw InVia Reflex Raman Spectrometer з довжиною хвилі 532 нм (зелений фільтр) в області частот $60\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. Сила лазеру становила 100%, час експонування – 10 секунд.

2.6 Оптичні характеристики нанопорошків SnO_2

Для проведення дослідження готували водні суспензії зразків стануму (IV) оксиду концентрацією $0,1\text{ г/дм}^3$. Для одержання однорідних суспензій колби зі зразками вносили в ємність УЗ-диспергатора YX-3030, наповнену дистильованою водою. Здійснювали 3 цикли обробки на частоті 40 кГц протягом 90 секунд.

Оптичні властивості вивчали вимірюванням оптичного поглинання суспензій стануму (IV) оксиду на двопроменевому спектрофотометрі Specord 210 (Analytik Jena, Німеччина) у кварцових кюветах товщиною 1 мм з чистим розчинником (дистильована вода) в кюветі порівняння. Оптичні спектри знімали в діапазоні довжини хвилі 200-900 нм.

Спектри фотолюмінесценції зразків SnO_2 були отримані на люмінесцентному спектрометрі LS 55 (Perkin Elmer, США) в кюветах товщиною 10 мм, розчин порівняння – дистильована вода. Довжина хвилі збудження – 230 нм, швидкість запису люмінесценції – 100 нм/хв.

2.7 Дослідження електричних властивостей та чутливості

Для дослідження електричних властивостей та чутливості використовували температурні залежності вольт-амперних характеристик (ВАХ) тонких плівок стануму (IV) оксиду. Вимірювання вольт-амперних характеристик проводились на сітлових підкладках з нанесеними нікелевими електродами та посрібленими мідними виводами у фторопласті [166] (рис. 2.4) .

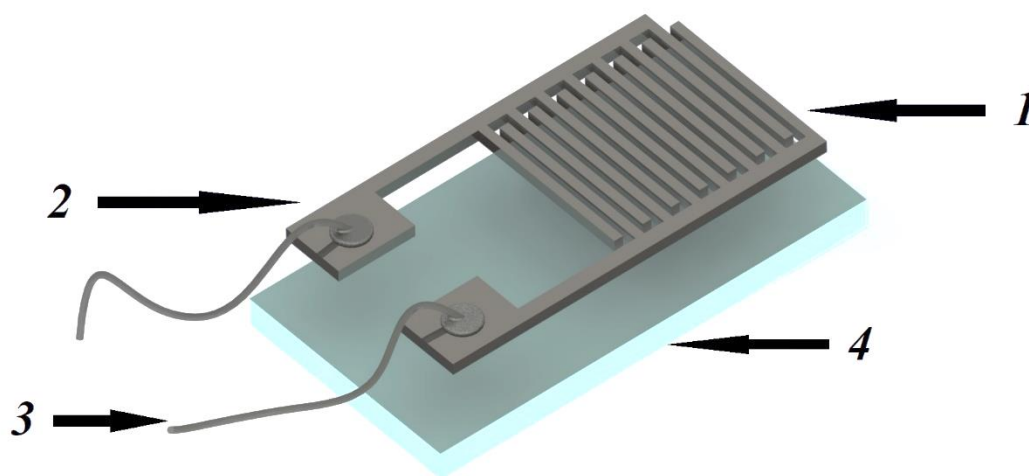


Рис. 2.4 Геометрія підкладки: 1 – електроди; 2 – контактні площадки; 3 – виводи, 4 – сітал

Нанесення чутливого шару на підкладку здійснювали методом осадження. Для цього готували суспензію порошку стануму (IV) оксиду з концентрацією 2 г/дм^3 в етиловому спирті та диспергували в УЗ-диспергаторі УХ-3030, ємність якого попередньо заповнювали дистильованою водою. Здійснювали 3 цикли обробки на частоті 40 кГц протягом 90 секунд. Далі спеціальну підкладку з електродами поміщали в бокс з 2 см^3 одержаної суспензії і залишали до повного висихання.

Дослідження проводили на установці для вивчення електричних властивостей та чутливості (рис. 2.5). На рисунку 2.6 представлена блок-схема електричного кола зі зразковим опором з'єднаним паралельно.

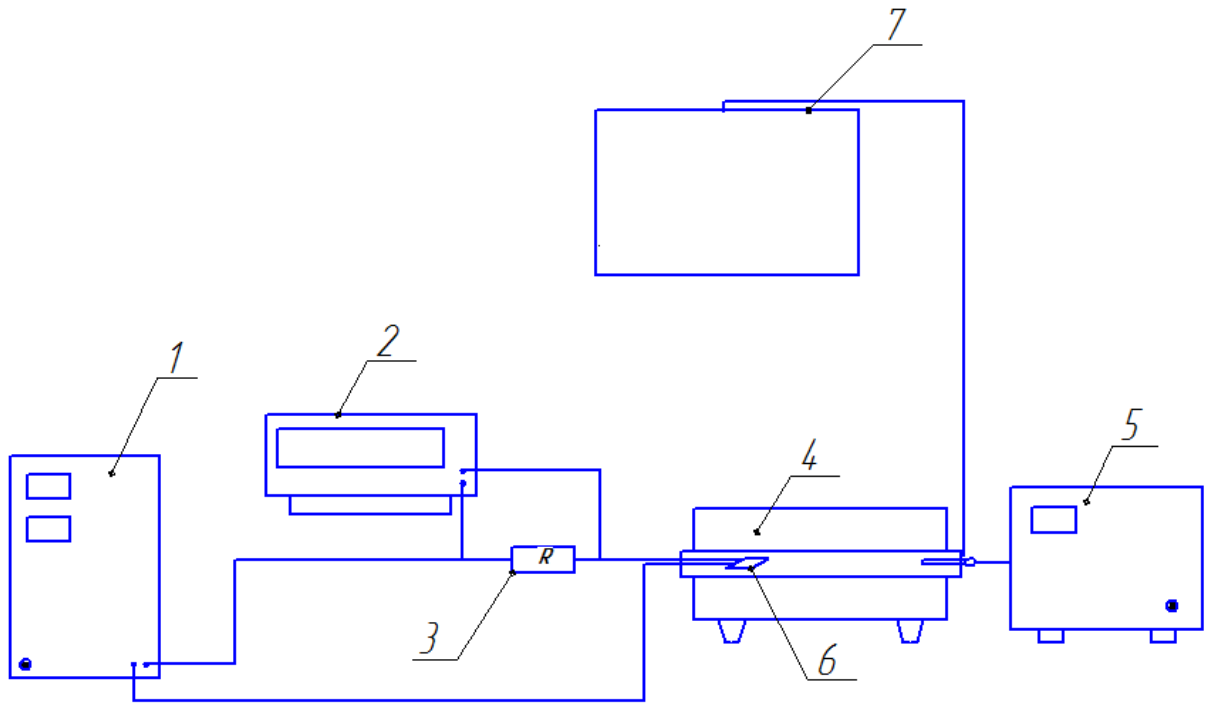


Рис. 2.5 Установка для вивчення електричних сенсорних властивостей та чутливості: 1 – джерело постійного струму; 2 – мультиметр; 3 – зразковий опір; 4 – піч; 5 – терморегулятор; 6 – досліджуваний зразок; 7 – установка створення газової атмосфери

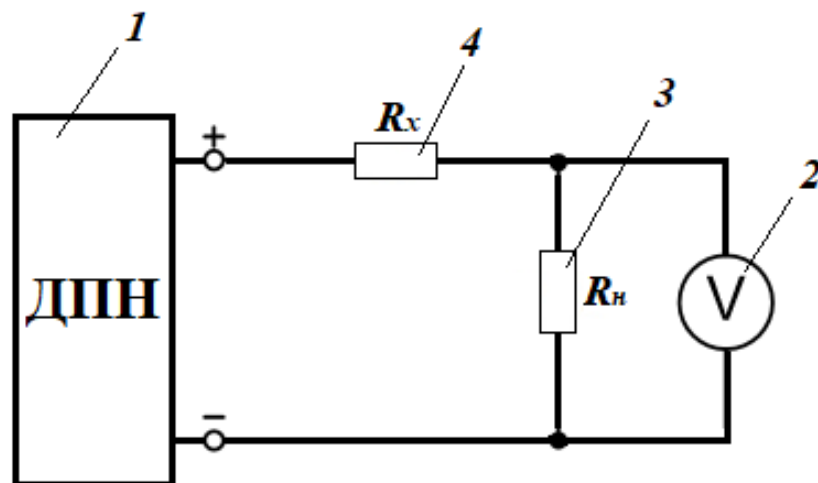


Рис. 2.6 Блок-схема електричного кола для вивчення електричних властивостей та чутливості: 1 – джерело постійного струму; 2 – мультиметр; 3 – зразковий опір; 4 – досліджуваний зразок

Для дослідження електричних властивостей проводили вимірювання напруги від температури в середовищі повітря. Досліджуваний зразок поміщали

в трубчаті піч і, нагріваючи піч до 453 К, записували показники приладу через кожні 10 К.

За формулами (2.17)÷(2.18) розраховували струм, що перебігав через підкладинку, та опір чутливого шару:

$$I = \frac{U_1}{R_H}, \quad (2.17)$$

де U_1 – виміряне значення напруги, яке відповідає показникам мультиметру, В; R_H – зразковий опір (10 МОм).

$$R_x = \frac{U_0 - U_1}{U_1} \cdot R_H, \quad (2.18)$$

де U_0 – задане значення напруги, В.

Для дослідження чутливості вимірювання проводили в атмосфері цільового газу (ацетону). Газову суміш необхідної концентрації одержували з допомогою установки для створення газової атмосфери (рис. 2.7). Значення чутливості зразків стануму (IV) оксиду розраховували за формулою (1.1).

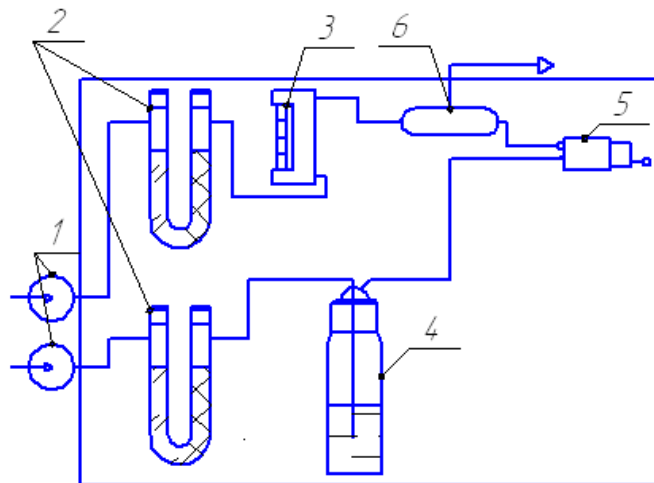


Рис. 2.7 Установа для створення газової атмосфери: 1 – компресор; 2 – осушувач повітря; 3 – ротаметр; 4 – барботер; 5 – витратомір; 6 – змішувач

3 НАНОСТРУКТУРИ SnO_2 ТА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

3.1 Характеризація стануму (II) оксалату

3.1.1 Термічний аналіз стануму (II) оксалату

Розкладання стануму (II) оксалату в середовищі повітря відбувається у вузькому температурному інтервалі $523\div 573$ К, про що свідчить одержана термограма (рисунок 3.1). При цьому, утворення SnO_2 супроводжується сильним екзотермічним ефектом, який пов'язаний з перебіганням реакцій (2.4) та (2.5) (див. п. 2.3.1). Отже, температуру термічної обробки оксалату можна обрати, починаючи з 573 К. Проте, попередньо було встановлено, що в температурному інтервалі від 573 до 673 К утворюються слабо окристалізовані порошки стануму (IV) оксидів [167]. Тому синтез SnO_2 в даній роботі проводили за температури не менше 723 К.

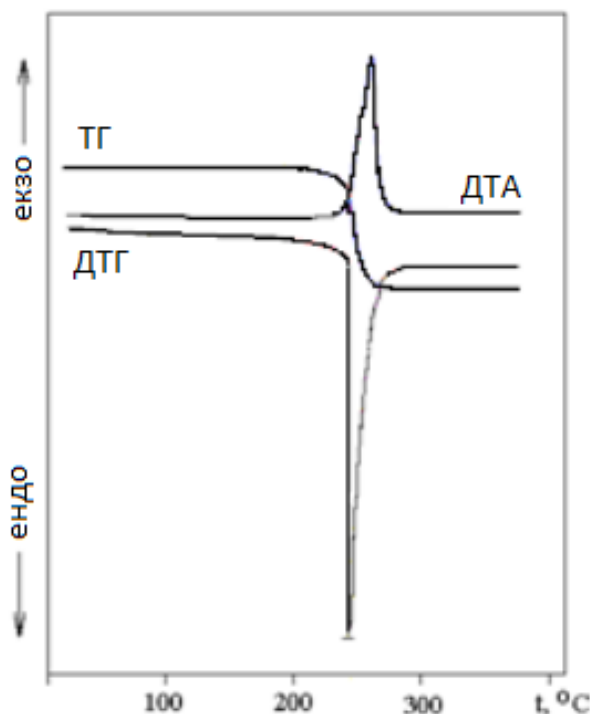


Рис. 3.1 Термограма стануму (II) оксалату [167]

3.1.2 Структура і морфологія стануму (II) оксалату

Структуру і морфологію синтезованих зразків А, В та С (див. п. 2.2) досліджували методом ПЕМ та рентгенівськими методами.

На рисунку 3.2 наведені ПЕМ-зображення зразків А, В та С. Зразки А та В мають дрото-подібну форму, в той час, як частинки зразку А мають неправильну форму та більш пористу структуру [168]. Найбільш чітка форма притаманна зразку С – для нього характерне утворення частинок правильної витягнутої форми з товщиною ~ 100 нм. Відмінності у морфології можуть бути спричинені різними значеннями рН в процесі осадження оксалату. Згідно представлених дифракційних картин у всіх трьох випадках утворюються полікристалічні частинки [169].

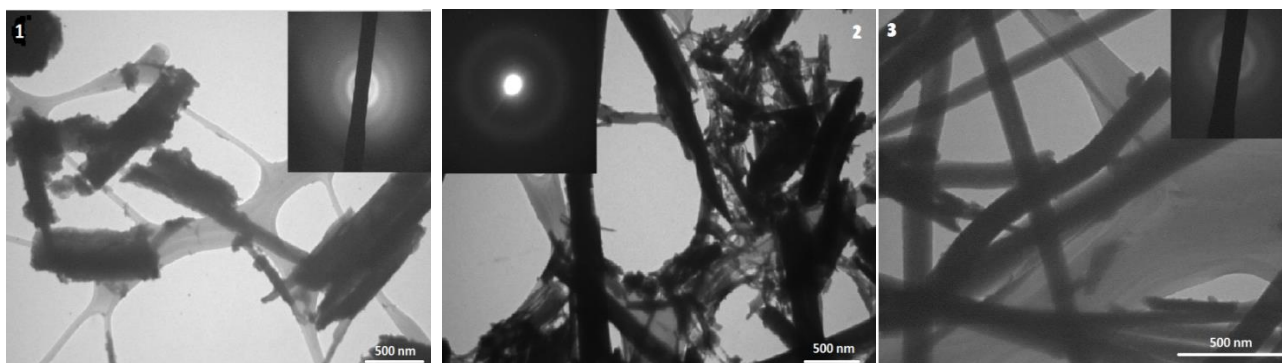


Рис. 3.2 ПЕМ-зображення зразків стануму (II) оксалату: 1 – зразок А; 2 – зразок В; 3 – зразок С

На рисунку 3.3 зображені дифрактограми одержаних зразків SnC_2O_4 . Відповідно до стандартної картки № 01-072-9689, PDF-2/Release 2011 RD, ICDD (Додаток А), одержані дифрактограми (рисунок 3.3) вказують на утворення чистої фази стануму (II) оксалату. Різні інтенсивності основних піків на дифракційних картинах підтверджують різну морфологію зразків, що встановлено в результаті дослідження зразків електронною мікроскопією (рис. 3.2).

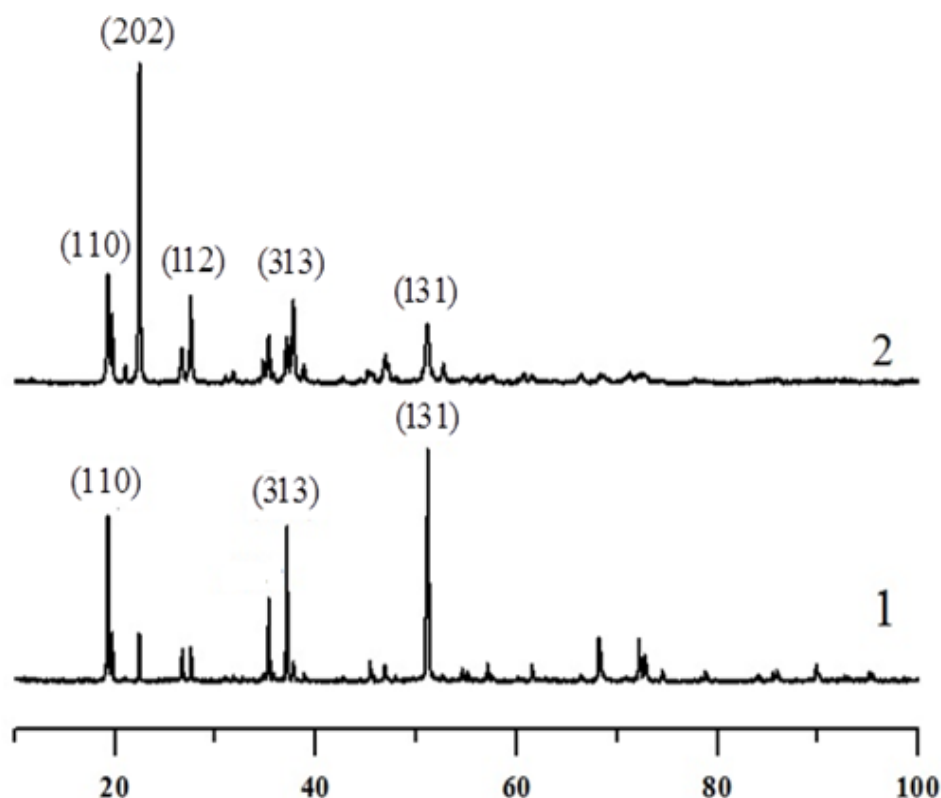


Рис.3.3 Дифрактограми синтезованих зразків SnC_2O_4 . (1 – зразок С , 2 – зразок А)

В таблиці 3.1 представлені результати деяких структурних параметрів одержаних зразків А та С SnC_2O_4 . Згідно наведених даних, середній розмір кристалітів одержаних зразків стануму (II) оксалату 46 нм (Зразок А) та 68 нм (Зразок С).

Таблиця 3.1

Структурні параметри одержаних зразків SnC_2O_4

Зразки	hkl	2θ , град.	Міжплощин на відстань d , нм	Розмір кристалітів, нм	Сталі ґраток, нм		
					a	b	c
1	2	3	4	5	6	7	8
Зразок А	110	19,26	0,4606	46	1,035	0,549	0,821
	202	22,30	0,3967				
	112	27,51	0,3239				
	313	37,71	0,2383				
	131	51,11	0,1786				

1	2	3	4	5	6	7	8
Зразок С	110	19,29	0,4507	68	1,033	0,548	0,820
	202	22,44	0,3959				
	112	27,57	0,3233				
	313	37,06	0,2424				
	131	51,12	0,1786				

Таким чином, з урахуванням одержаних результатів, як прекурсори для синтезу 1D наноструктур стануму (IV) оксиду більшої уваги заслуговують зразки В та С за рахунок можливості, на нашу думку, одержання витягнутих структур. При цьому, з точки зору екологічності процесу синтезу, більш бажаним є зразок В, синтезований з оксалату амонію.

3.2 Характеризація нанорозмірного SnO_2

3.2.1 Характеристика нанопорошків SnO_2 , одержаних різними методами

ПЕМ зображення зразків SnO_2 . Дослідження синтезованих зразків методом електронної мікроскопії (рис. 3,4) показали, що всі три методи синтезу дозволяють одержати нанорозмірні частинки SnO_2 .

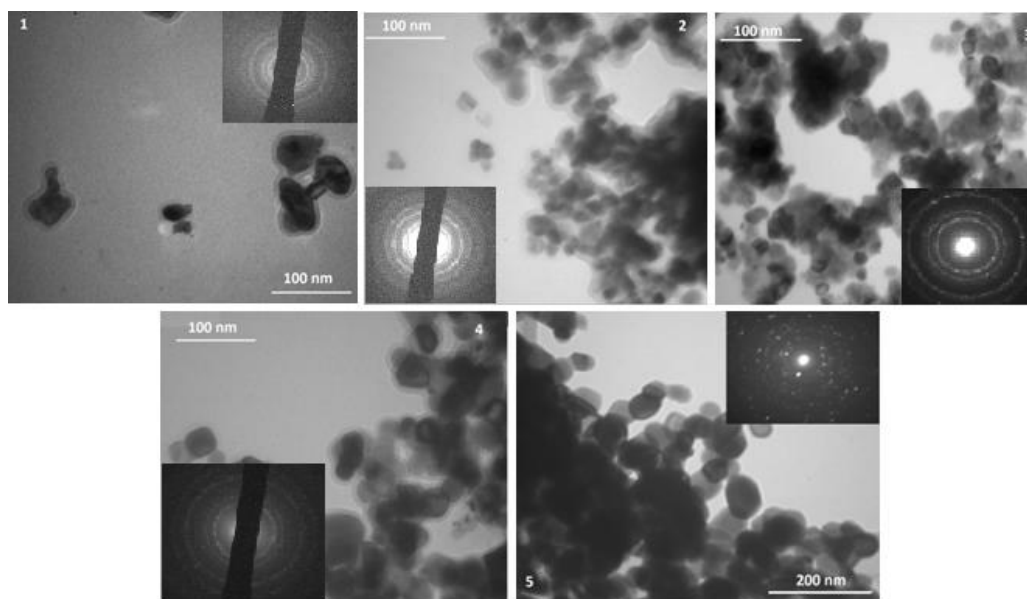


Рис. 3.4 ПЕМ-зображення зразків стануму (IV) оксиду, одержаних різними методами: 1 – TSnO_2 ; 2 – ZESnO_2 ; 3 – ZPISnO_2 ; 4 – ZBSnO_2 ; 5 – ODSnO_2

Як видно з представлених даних, для термічного та золь-гель методів притаманні частинки майже сферичної форми. Частинки найменшого розміру утворюються у випадку золь-гель методу, причому розмір частинок не залежить від розчинника і у всіх трьох випадках знаходиться в межах $20 \div 50$ нм [170, 171].

Більш кристалічна структура характерна для зразків, синтезованих термічним методом та методом CVD, з розміром частинок $50 \div 100$ нм. При цьому, у випадку CVD методу частинки утворюються більш витягнутої форми, представлена ж дифракційна картина підтверджує одержання монокристалів SnO_2 з високим ступенем кристалічності.

Рентгенівський аналіз зразків SnO_2 . На рисунку 3.5 зображені дифрактограми одержаних зразків стануму (IV) оксиду. Згідно зі стандартною карткою № 41-1445, JCPDS (Додаток А), для всіх зразків характерне утворення чистої фази SnO_2 . Всі дифракційні піки відповідають тетрагональній структурі рутилу. Більшим ступенем кристалічності характеризуються зразки, одержані термічним методом та методом CVD, що узгоджується з результатами досліджень методом електронної мікроскопії. Для всіх зразків найбільш інтенсивні піки відповідають (110), (101) та (211) граням кристалу.

Деякі структурні параметри зразків стануму (IV) оксиду, синтезованих різними методами, наведені в таблиці 3.2. Відповідно до представлених даних, середній розмір кристалітів стануму (IV) оксиду 122 нм (термічний метод), 24 нм (золь-гель метод в етиловому спирті), 34 нм (золь-гель метод в ізопропіловому спирті), 39 нм (золь-гель метод в бутиловому спирті) та 58 нм (метод CVD). Одержані значення параметрів кристалічної решітки узгоджуються з теоретичними значеннями для стануму (IV) оксиду ($a = b = 4,737 \text{ \AA}$, $c = 3,186 \text{ \AA}$).

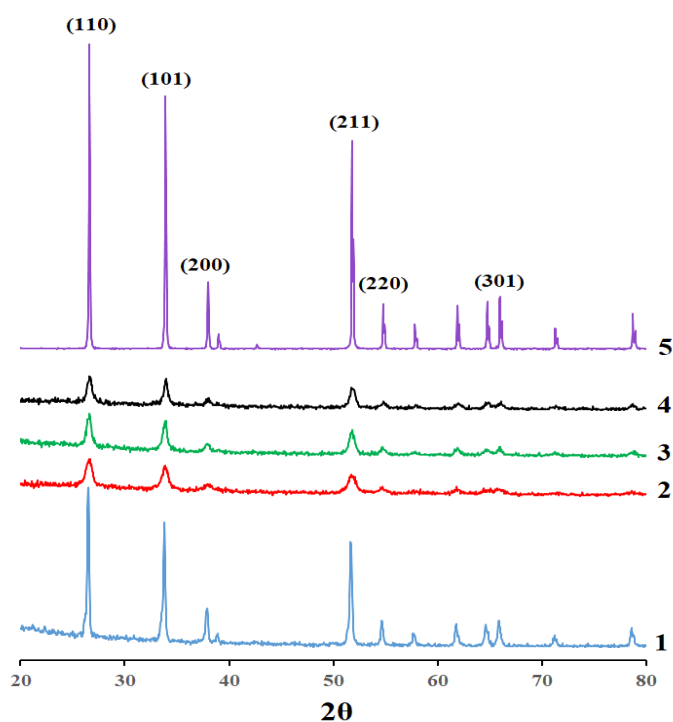


Рис. 3.5 Дифрактограми зразків стануму (IV) оксиду, одержаних різними методами: 1 – TSnO_2 ; 2 – 3ESnO_2 ; 3 – 3PSnO_2 ; 4 – 3BSnO_2 ; 5 – 0DSnO_2

Таблиця 3.2

Структурні параметри одержаних зразків SnO_2

Зразки	hkl	2θ , град	Міжплощинна відстань d , нм	Розмір кристалів, нм	Параметри решітки, нм	
					a	c
TSnO_2	110	26,49	0,3364	122	0,476	0,319
	101	33,78	0,2654			
	211	51,69	0,1769			
3ESnO_2	110	26,57	0,3355	24	0,474	0,319
	101	33,87	0,2647			
	211	51,77	0,1766			
3PSnO_2	110	26,57	0,3355	34	0,474	0,319
	101	33,86	0,2648			
	211	51,78	0,1766			
3PSnO_2	110	26,63	3,3474	39	0,474	0,318
	101	33,94	2,6411			
	211	51,85	1,7634			
0DSnO_2	110	26,64	0,3344	58	0,474	0,319
	101	33,94	0,2639			
	211	51,85	0,1762			

ІЧ-спектри відображення зразків SnO₂. Синтезовані зразки SnO₂ були додатково досліджені інфрачервоною спектроскопією. Інфрачервоні спектри відображення зразків наведено на рисунку 3.6. Визначені згідно літературних даних значення [155-165,172-174] частот смуг поглинання для характерних функціональних груп, наведенні в таблиці 3.3.

Для SnO₂ область власних коливань знаходиться в межах 590-1022 см⁻¹ [174]. В спектрі зразку стануму (IV) оксиду, синтезованого термічним методом, наявна лише одна сильна смуга коливань з максимумом 650 см⁻¹ та слабо виражене плече при 590 см⁻¹. Для зразків SnO₂, одержаних золь-гель методом в середовищі етилового, ізопропілового та бутилового спиртів, наявні сильні смуги коливань з максимумами 626, 615 та 620 см⁻¹, відповідно. Відомо, що смуга коливань 615-664 см⁻¹ відповідає валентним коливанням Sn-O зв'язку Sn-O-Sn. В спектрі зразку SnO₂, синтезованого методом CVD, наявна сильна смуга коливань з максимумом за 664 см⁻¹, невелике плече при 590 см⁻¹ та слабковиражені максимуми при 810, 875 та 1022 см⁻¹, що відповідають валентним коливанням O-Sn-O, O-Sn-OH та Sn-O, відповідно.

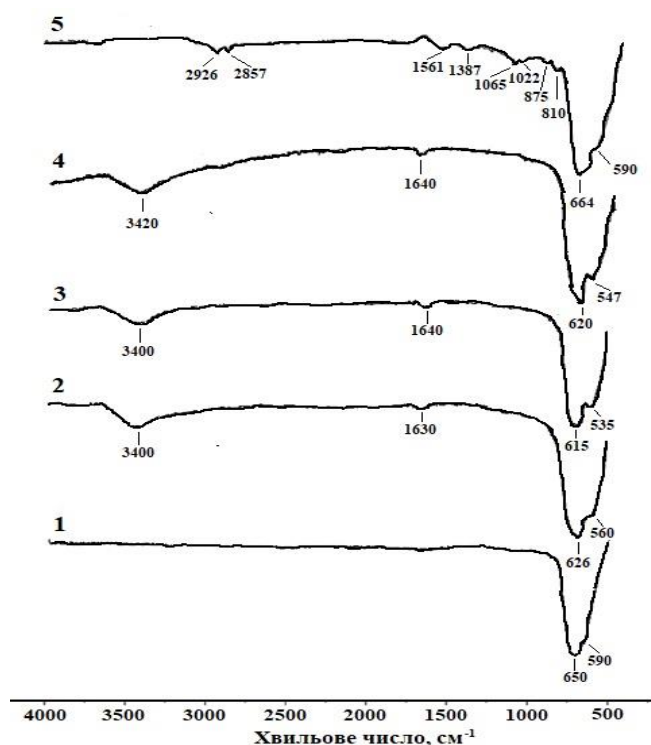


Рис. 3.6 ІЧ-спектри зразків стануму (IV) оксиду, одержаних різними методами: 1 – TSnO₂; 2 – 3ESnO₂; 3 – 3PISnO₂; 4 – 3BSnO₂; 5 – 0DSnO₂

Крім смуг власних коливань, спектри зразків, синтезованих золь-гель методом в спиртовому середовищі (зразки 3ESnO_2 , 3PSnO_2 та 3BSnO_2), містять смуги коливань зі слабо вираженими максимумами за $1630\text{-}1640\text{ см}^{-1}$, які відповідають деформаційним коливанням зв'язку Sn-OH , що свідчить про наявність зв'язаних молекул H_2O , та більш виразні смуги коливань за $3390\text{-}3420\text{ см}^{-1}$. Останні відносять до валентних коливань зв'язку Sn-OH , що відповідає адсорбованим молекулам води.

Коливання за 1065 , 1387 , 1561 , 2857 та 2926 см^{-1} належать адсорбованим молекулам газів (O_2 та CO_2) різноманітної форми і спостерігаються лише в спектрі зразку 0DSnO_2 .

Таблиця 3.3

Смуги поглинання зразків SnO_2

Хвильове число, см^{-1}					Віднесення	Література
TSnO_2	3ESnO_2	3PSnO_2	3BSnO_2	0DSnO_2		
1	2	3	4	5	6	7
590	560	535	547	590	Sn-O (Sn-OH)	537 [155,156], 546 [157], 567 [158]
650	626	615	620	664	Sn-O (Sn-O-Sn)	613 [159,160], 623 [161,162], 673 [158,163]
-	-	-	-	810	O-Sn-O	817 [164]
-	-	-	-	875	O-Sn-OH	866 [163]
-	-	-	-	1022	Sn-O (O-Sn-O)	1021 [163,172]
-	-	-	-	1065	O_2^- (адсорбований на поверхні – хімічна адсорбція)	1045 [172]

1	2	3	4	5	6	7
-	-	-	-	1387	CO ₂ (адсорбований на поверхні – фізична адсорбція)	1386 [173]
-	-	-	-	1561	O ₂ (адсорбований на поверхні – фізична адсорбція)	1580 [173]
-	1630	1640	1640	-	H ₂ O _{зв'яз} (Sn-OH)	1631 [161,162], 1633 [162]
-	-	-	-	2857	CO ₂ (адсорбований на поверхні – хімічна адсорбція)	2840, 2925 [172]
-	-	-	-	2926		
-	3400	3400	3420	-	H ₂ O _{адс} (Sn-OH)	3394 [156,162], 3413 [156,174]

Таким чином, з представлених даних досліджень зразків стануму (IV) оксиду методом ІЧ-спектроскопії видно, що зразок SnO₂, синтезований методом CVD, не містить адсорбованої води. Проте на спектрі даного зразку наявні смуги колювань, які відповідають адсорбованим молекулам газів. Це свідчить про те, що саме цей зразок є більш чутливим до молекул газового середовища, а, отже, найбільш придатним для використання в чутливих шарах газових сенсорів.

Питома поверхня. Визначення питомої поверхні зразків стануму (IV) оксиду, синтезованих різними методами, проводили методами адсорбції парів бензолу (ексикаторний метод) та адсорбції толуолу із розчинів його в ізооктані згідно методик представлених в п. 2.5.5. Припускаючи, що частинки мають сферичну форму, теоретично було розраховано їх середній діаметр.

Результати розрахунків представлені в таблиці 3.4

Розраховані характеристики зразків SnO₂, синтезованих різними методами

Зразки	Температура обробки, К	Питома поверхня, м ² /г		Розмір частинок, нм	
		за бензолом	за толуолом	за бензолом	за толуолом
TSnO ₂	1023	8	9	102	89
3ESnO ₂	1023	14	16	63	53
3PSnO ₂	1023	14	15	62	59
3BSnO ₂	1023	4	5	220	190
0DSnO ₂	1123	17	-	50	-
Комерційний зразок SnO ₂	-	4	2	230	372

З представлених результатів розрахунків видно, що найменші значення питомої поверхні характерні для зразків стануму (IV) оксиду TSnO₂ та 3BSnO₂. Для зразків, синтезованих золь-гель методом у спиртовому середовищі спостерігається залежність значень питомої поверхні та розміру частинок від розчинності спирту. На відміну від етанолу та ізопропанолу бутиловий спирт характеризується обмеженою розчинністю у воді, і саме це призводить до утворення порошку SnO₂ з меншим значенням питомої поверхні та більшими розмірами частинок. Найвищою питомою поверхнею, характеризується зразок SnO₂, одержаний CVD методом. Значення питомої поверхні для нього становить 17 м²/г.

Додатково для зразку 0DSnO_2 було досліджено вплив температури синтезу на значення питомої поверхні. Визначення питомої поверхні в даному випадку проводили методом адсорбції пари бензолу (ексикаторний метод).

Результати розрахунків представлені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

Характеристика зразків стануму (IV) оксиду

Температура синтезу Параметр	1123 K	1223 K	1323 K
$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	17	14	10
$d, \text{нм}$	50	62	89

Дані, що наведені в таблиці 3.5, вказують на те, що зі збільшенням температури синтезу спостерігається зниження значення питомої поверхні нанорозмірного SnO_2 та збільшення розмірів окремих частинок.

3.2.2 Вибір методу синтезу наноструктур SnO_2 для їх використання в чутливих шарах газових сенсорів

Приведені результати досліджень (п.3.2.1) щодо фізико-хімічних властивостей порошків стануму (IV) оксиду свідчать про наступне. Синтезовані різними методами порошки є нанорозмірними частинками SnO_2 . При цьому, відповідно до результатів рентгенівського аналізу, для всіх зразків спостерігається утворення чистої фази стануму (IV) оксиду. Проте, найбільш перспективним є метод CVD, в результаті якого одержуються монокристали SnO_2 високого ступеня кристалічності. До того ж, порошки, отримані цим методом, мають більші значення питомої поверхні, що найбільш бажано для використання в чутливих шарах газових сенсорів. Крім того, зразок 0DSnO_2

характеризується кращими адсорбційними властивостями, про що свідчить наявність смуг коливання адсорбованих молекул газів на ІЧ-спектрі.

Таким чином, для подальших досліджень способом синтезу наноструктурних порошків SnO_2 було обрано метод паро-газового транспорту.

3.2.3 Вплив температури на фазовий склад порошків в процесі CVD методу

Порошки стануму (IV) оксиду одержували розкладанням стануму (II) оксалату методом CVD за методикою, описаною в п. 2.3.4. Вплив температури на фазовий склад продуктів реакції досліджували методом рентгенофазового аналізу. Результати РФА продуктів розкладання SnC_2O_4 , отриманих за температур 723, 873, 1073, 1123 К, представлено на рисунку 3.7.

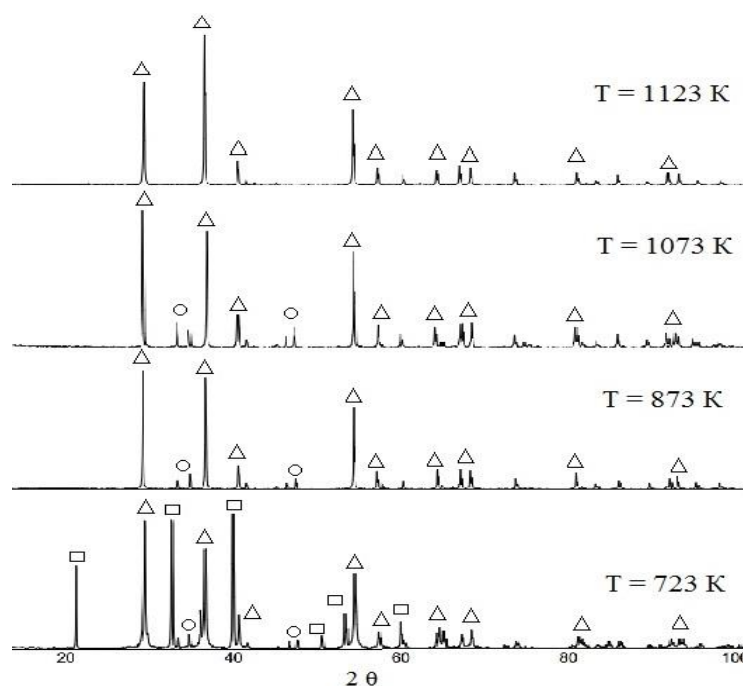


Рис. 3.7 Дифрактограми зразків 0DSnO_2 : Δ — SnO_2 ; \square — SnO ; \circ — Sn

Як видно з рисунку 3.7, за температури термообробки 723 К спостерігається утворення суміші фаз Sn , SnO , SnO_2 (картки № 00-004-0673, № 01-072-1012, № 00-041-1445, відповідно, база User COD). Зі зростанням температури синтезу до 873 К з суміші зникає фаза SnO , а за температури 1123 К — і фаза Sn [175]. Фазовий склад отриманих зразків в залежності від температури

синтезу наведено в таблиці 3.6. Стандартні картки, що були використані для виявлених фаз в процесі аналізу фаз, представлені в Додатку 1.

Таблиця 3.6

Фазовий склад зразків 0DSnO_2

Температура синтезу, К	Фазовий склад		
	W (SnO_2), %	W (Sn), %	W (SnO), %
723	67,4	4,6	28,0
873	64,7	35,3	—
1073	69,1	30,9	—
1123	100	—	—

Такий характер розподілу фаз (таблиця 3.6) можна пояснити тим, що за вищої температури відбувається доокиснення сполук стануму до найвищого ступеня окиснення центрального атома за рахунок присутності кисню в газі-носії.

Отже, для подальших досліджень було обрано температуру 1123 К і вище.

3.2.4 Вплив типу прекурсору та температури на морфологію та структуру стануму (IV) оксиду, синтезованого методом CVD

Одержані зразки SnO_2 були досліджені методом електронної мікроскопії (ПЕМ) та рентгенівськими методами. Умови синтезу порошків наведено в таблиці 3.7.

Умови синтезу зразків SnO_2

Зразки	Прекурсор	Температура синтезу, К	Витрата азоту, $\text{см}^3/\text{хв}$	Тривалість розкладання, год
0DSnO ₂ -A1123	SnC_2O_4 з SnCl_2 та $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (зразок А)	1123	100	1
0DSnO ₂ -A1223		1223	100	1
0DSnO ₂ -A1323		1323	100	1
0DSnO ₂ -B1123	SnC_2O_4 з SnCl_2 та $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (зразок В)	1123	100	1
0DSnO ₂ -B1223		1223	100	1
0DSnO ₂ -B1323		1323	100	1

На рисунках 3.8, 3.9 та 3.10 наведені електронні фотографії та відповідні їм рентгенівські дифракції синтезованих зразків SnO_2 , на яких розмір окремих частинок знаходиться в межах $40 \div 200$ нм. При цьому частинки зразків стануму (IV) оксиду, одержаних зі зразку А, більш агломеровані, мають нечітко сформовану форму і характеризуються меншими розмірами (середні розмір $60 \div 80$ нм). В той час як розмір частинок зразків SnO_2 , синтезованих зі зразку В стануму (II) оксалату, досягає 200 нм. Крім того, всі порошки представлені у вигляді окремих частинок, які мають виражену шестикутну форму, що особливо помітно для зразку 6. Різниця в морфології синтезованих зразків стануму (IV) оксиду пояснюється впливом рН середовища, що спричинено використанням різних реагентів (оксалатної кислоти та амонію оксалату) [169].

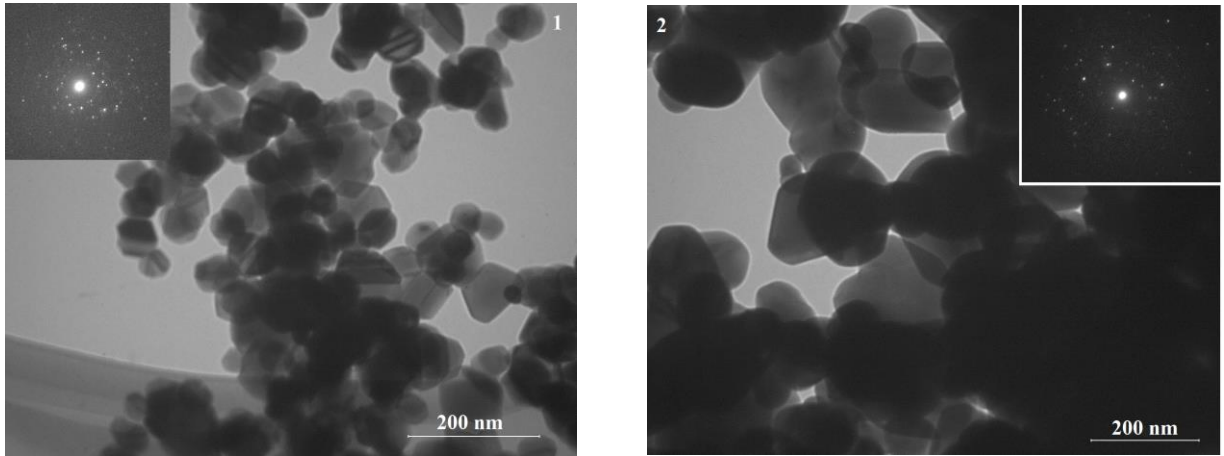


Рис. 3.8 Електронні фотографії зразків $\text{ODSnO}_2\text{-A1123}$ (1) і $\text{ODSnO}_2\text{-B1123}$ (2) та відповідні їм рентгенівські дифракції

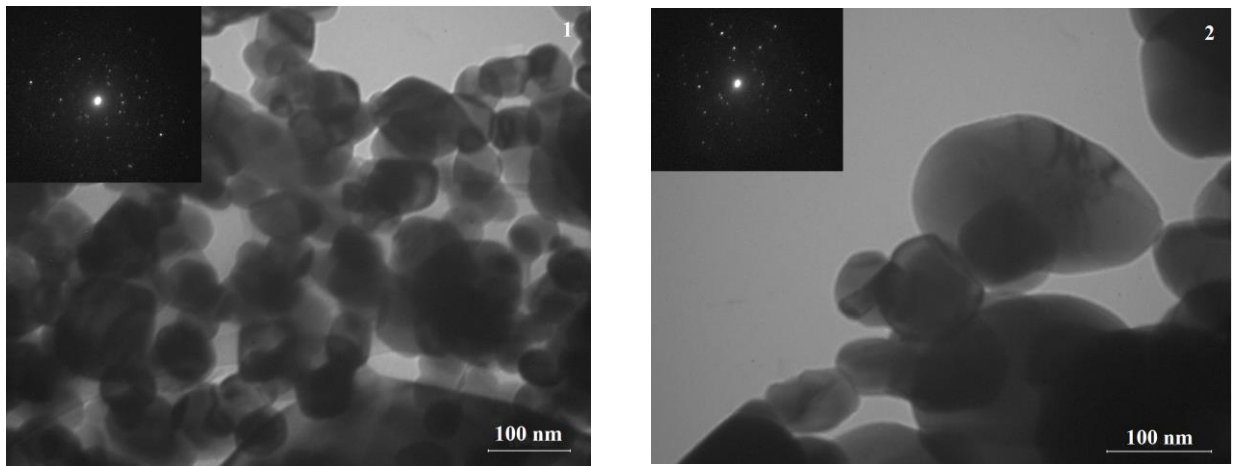


Рис. 3.9 Електронні фотографії зразків $\text{ODSnO}_2\text{-A1223}$ (1) і $\text{ODSnO}_2\text{-B1223}$ (2) та відповідні їм рентгенівські дифракції

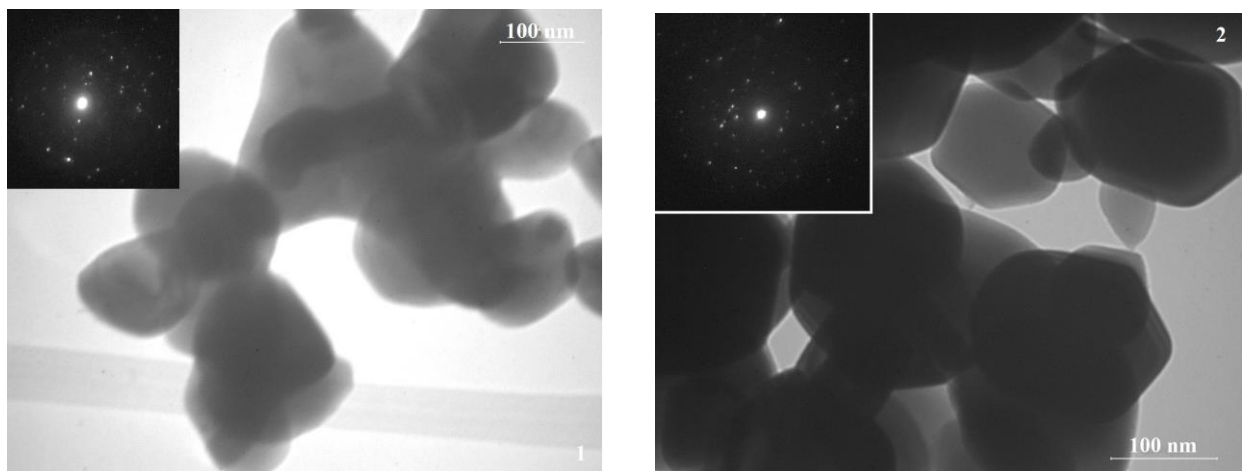


Рис. 3.10 Електронні фотографії зразків $\text{ODSnO}_2\text{-A1323}$ (1) і $\text{ODSnO}_2\text{-B1323}$ (2) та відповідні їм рентгенівські дифракції

Всі досліджені зразки SnO_2 , за результатами електронної дифракції, є монокристалічними.

Дифрактограми зразків, одержаних розкладанням стануму (II) оксалату за різних температур, представлені на рисунках 3.11 та 3.12. Найбільш інтенсивні піки на дифрактограмах відповідають (110), (101) та (211) граням кристалу згідно зі стандартною картою № 41-1445, JCPDS (Додаток А). Всі дифракційні піки відповідають тетрагональній структурі рутилу [169].

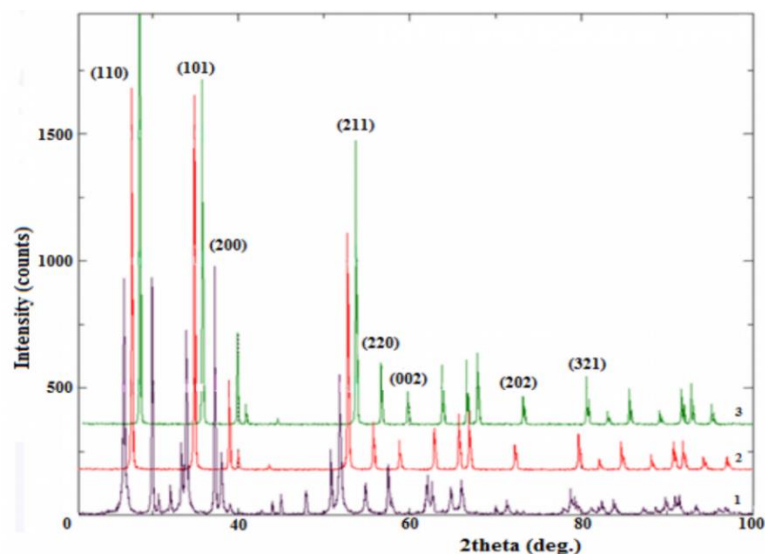


Рис. 3.11 Дифрактограми зразків SnO_2 : 1 – $0\text{DSnO}_2\text{-A1123}$; 2 – $0\text{DSnO}_2\text{-A1223}$; 3 – $0\text{DSnO}_2\text{-A1323}$

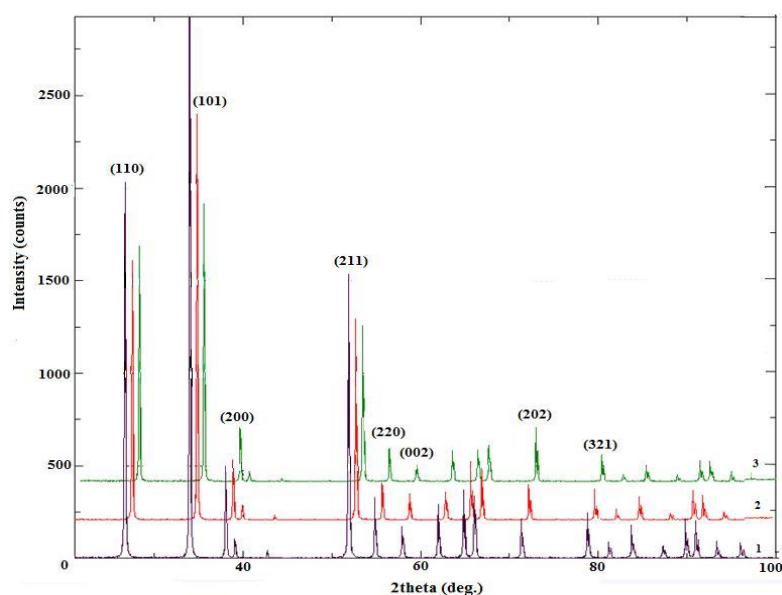


Рис. 3.12 Дифрактограми зразків SnO_2 : 1 – $0\text{DSnO}_2\text{-B1123}$; 2 – $0\text{DSnO}_2\text{-B1223}$; 3 – $0\text{DSnO}_2\text{-B1323}$

З рисунку 3.11 можна побачити, що найбільш інтенсивний пік, характерний для SnO_2 , спостерігається за кута 2θ 26,6 град. для всіх зразків, одержаних зі зразку А стануму (II) оксалату за різних температур термообробки. Для порошків SnO_2 , синтезованих зі зразку В, найбільш інтенсивним піком є (101) (рис. 3.12). Даний факт свідчить про початок росту 1D наноструктур, що погоджується з даними інших дослідників [138].

Результати рентгеноструктурного аналізу зразків стануму (IV) оксиду, синтезованих з різних прекурсорів, наведено в таблиці 3.8.

З аналізу даних, представлених в таблиці 3.8, вочевидь, що з підвищенням температури синтезу від 1123 до 1323 К зростає розмір кристалітів SnO_2 від 45 до 81 нм та 58 до 74 нм відповідно для зразків, синтезованих з прекурсору А та В. Порівняння визначених значень сталих ґраток зразків зі стандартними значеннями ($a = b = 4,737 \text{ \AA}$, $c = 3,186 \text{ \AA}$) вказує на відсутність явної деформації правильної тетрагональної кристалічної решітки.

Розміри кристалітів SnO_2 (таблиця 3.8) добре узгоджуються з теоретично розрахованими розмірами наночастинок, наведеними у таблиці 3.5. Цей факт додатково підтверджує, що наночастинки стануму (IV) оксиду є монокристалічними.

Таблиця 3.8

Структурні параметри зразків SnO_2

Зразки	hkl	2θ , град.	Міжплощинна відстань d , нм	Розмір кристалітів, нм	Стала ґратки, нм	
					a	c
1	2	3	4	5	6	7
0D SnO_2 -A1123	110	26,59	0,3349	45	0,474	0,319
	101	33,90	0,2642			
	211	51,79	0,1764			
0D SnO_2 -A1223	110	26,59	0,3349	65	0,474	0,319
	101	33,90	0,2642			
	211	51,81	0,1763			

1	2	3	4	5	6	7
0DSnO ₂ -A1323	110	26,59	0,3350	81	0,474	0,319
	101	33,90	0,2643			
	211	51,79	0,1764			
0DSnO ₂ -B1123	110	26,64	0,3344	58	0,474	0,319
	101	33,94	0,2639			
	211	51,85	0,1762			
0DSnO ₂ -B1223	110	26,67	0,3340	74	0,474	0,319
	101	33,94	0,2639			
	211	51,84	0,1762			
0DSnO ₂ -B1323	110	26,60	0,3349	74	0,474	0,319
	101	33,91	0,2642			
	211	51,78	0,1764			

3.2.5 Характеризація порошків SnO₂, одержаних методом CVD за різних умов синтезу

Вплив складу газового середовища на морфологію SnO₂. Для визначення залежності морфології частинок SnO₂ від складу газу-носія проведено синтез ряду зразків за температури 1323 К, витрати газу-носія 150 см³/хв та відсотку кисню в газі-носії. Хімічний склад отриманих зразків був визначений методом РФЛА. Результати аналізу представлено у таблиці 3.9.

Згідно даних, наведених в таблиці 3.9, всі зразки SnO₂ містять домішки Zn, Cd, Fe і Pb. На нашу думку, наявність даних домішок обумовлена їх переходом із прекурсору – стануму (II) хлориду, який використовувався для синтезу стануму (II) оксалату.

На рисунку 3.13 наведено СЕМ-зображення зразків SnO₂, одержаних з додаванням кисню до газу-носія в кількості 1, 3, 4, та 5%. Як видно з даного рисунку, частинки зразків 0DO1SnO₂, 0DO2SnO₂, 0DO3SnO₂ та 0DO4SnO₂ мають схожу структуру та морфологію і характеризуються пористістю. Зразок 0DO5SnO₂ суттєво відрізняється від інших зразків стануму (IV) оксиду, одержаних з додаванням кисню, і має витягнуту пластинчасту форму [176]. Останнє, на наш погляд та за літературними даними [177], обумовлено тим, що

додавання кисню до потоку газа-носія призводить до пониження тиску пари SnO за рахунок часткового окиснення стануму (II) оксиду і, відповідно, збільшення тиску пари SnO_2 , що, в свою чергу, є причиною утворення частинок видовженої морфології. Також, зі збільшенням відсотку кисню відбувається окиснення маленьких краплин рідкого стануму, що призводить і до збільшення геометричних розмірів, і до зміни морфології утворених частинок SnO_2 [177].

Таблиця 3.9

Умови синтезу зразків SnO_2 та їх хімічний склад

Зразки	Об.% O_2 в газі-носії	Елементи, мас.%				
		Sn	Zn	Cd	Fe	Pb
0DSnO ₂	0	99,612	0,048	0,156	0,111	0,072
0DO1SnO ₂	1	99,646	0,042	0,158	0,098	0,056
0DO2SnO ₂	2	99,602	0,036	0,146	0,168	0,047
0DO3SnO ₂	3	99,230	0,134	0,184	0,359	0,093
0DO4SnO ₂	4	99,567	0,091	0,129	0,153	0,06
0DO5SnO ₂	5	99,538	0,067	0,146	0,142	0,058

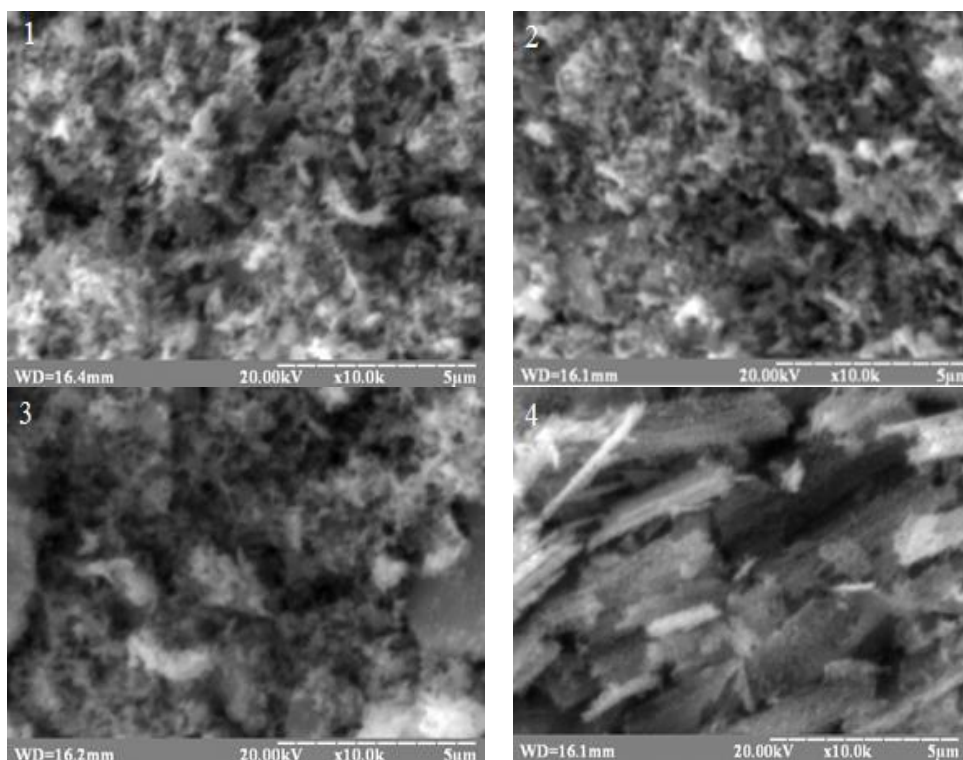


Рис. 3.13 СЕМ-зображення порошків SnO_2 : 1 – 0DO1SnO₂; 2 – 0DO3SnO₂; 3 – 0DO4SnO₂; 4 – 0DO5SnO₂

Дослідження зразків 0DO1SnO_2 та 0DO3SnO_2 методом просвічуючої електронної мікроскопії (рис. 3.14) показали, що в обох випадках утворюються нанодисперсні частинки стануму (IV) оксиду округлої форми з розмірами $50\div 100$ нм. Представлені дифракційні картини підтверджують одержання порошків з монокристалічною структурою.

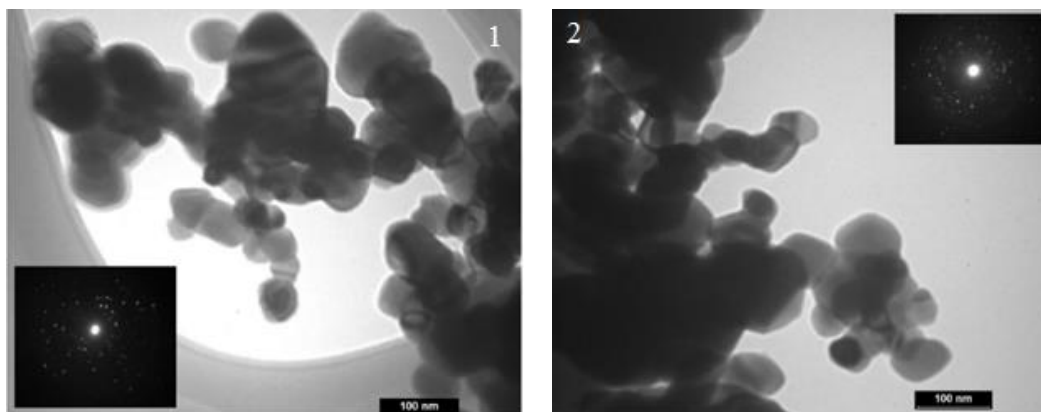


Рис. 3.14 ПЕМ-зображення порошків SnO_2 : 1 – 0DO1SnO_2 ; 2 – 0DO3SnO_2

Вплив швидкості нагріву / охолодження на вихід 1D наноструктур SnO_2 .

Окрім дослідження впливу методу синтезу, типу прекурсора та температури обробки, було виявлено вплив швидкості нагріву / охолодження на ріст одновимірних структур SnO_2 . Так, при синтезі SnO_2 зі зразку В стануму (II) оксалату в двох різних трубчатих печах, які характеризувались різними швидкостями нагріву та охолодження (таблиця 3.10), було встановлено, що ріст яскраво виражених одновимірних структур відбувався лише в печі №2 зі швидкістю нагріву 20 град/хв. (рис. 3.15 та 3.16), в той час як в печі №1 спостерігалось утворення нанорозмірного стануму (IV) оксиду.

Таблиця 3.10

Температурні умови досліджень зразків

Параметр	Піч №1	Піч №2
Швидкість нагріву, град/хв	80	20
Швидкість охолодження, град/хв	10	2,7
Зразки	0DSnO_2	1DSnO_2

Винайдений факт було покладено в основу одержання патенту України на корисну модель «Спосіб синтезу одновимірних наноструктур стануму (IV) оксиду» [178], де пояснюється, що за меншої швидкості нагріву та охолодження відбувається більш інтенсивне випаровування прекурсору та утворюється більша його концентрації в зоні реакції, що і призводить до зростання ниткоподібних наноструктур стануму (IV) оксиду. На нашу думку, при високій швидкості нагріву реакції (2.10)÷(2.11) розкладання стануму (II) оксалату та диспропорціонування стануму (II) оксиду перебігають в практично одному діапазоні температур. Це, відповідно до джерел літератури [177], призводить до зниження тиску пари стануму (IV) оксиду, що перешкоджає росту 1D наноструктур.

Вплив тривалості синтезу на морфологію 1D наноструктур SnO_2 . Для визначення впливу тривалості процесу одержання 1D наноструктур SnO_2 на їх морфологію синтез проводили при температурі 1123 К з витратою азоту $100 \text{ см}^3/\text{хв}$ за різного часу витримки: 2, 3, 4 і 8 год. Фотографії човника зі SnO_2 наведено на рисунку 3.15. СЕМ-зображення наночастинок наведено на рисунку 3.16.

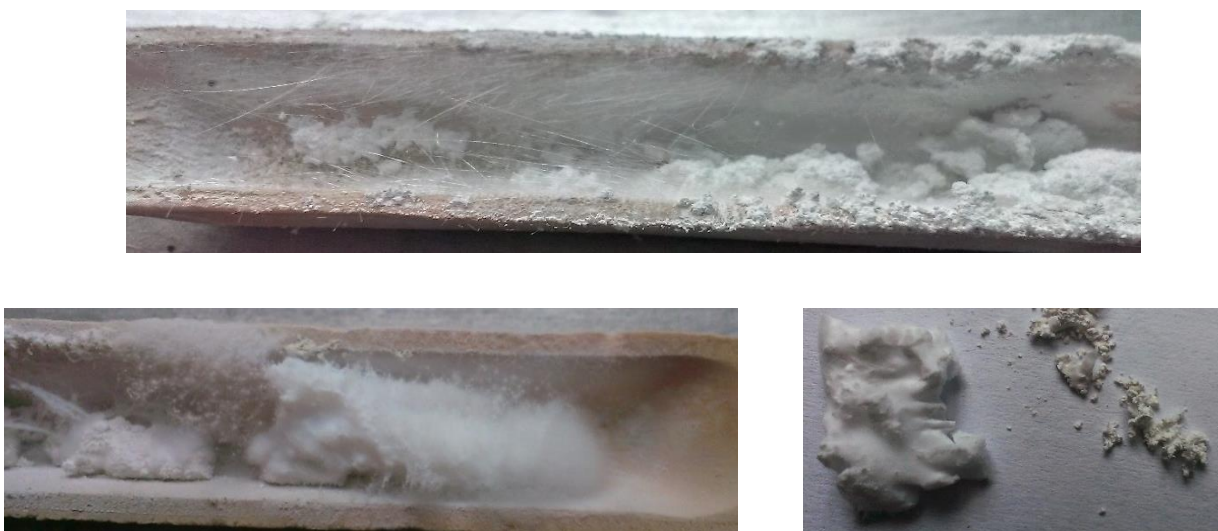


Рис. 3.15 Фото зразків $1\text{D}\text{SnO}_2$

З представлених результатів досліджень методом скануючої електронної мікроскопії (рис. 3.16) видно, що частинки SnO_2 мають чітко виражену

одновимірну структуру за всіх умов синтезу. Умовний діаметр цих структур варіюється і знаходиться в діапазоні від 100 нм до 2 мкм. У зразків, синтезованих за часу витримки 3 та 4 години, частинки SnO_2 мають широкий розкид за умовними діаметрами. Проте для зразків, одержаних за тривалості синтезу 1 та 8 годин, спостерігається більш виражена однорідність структури.

В ході візуального обстеження отриманих зразків стануму (IV) оксиду спостерігали якісне збільшення виходу 1D продукту з продовженням часу витримки у печі.

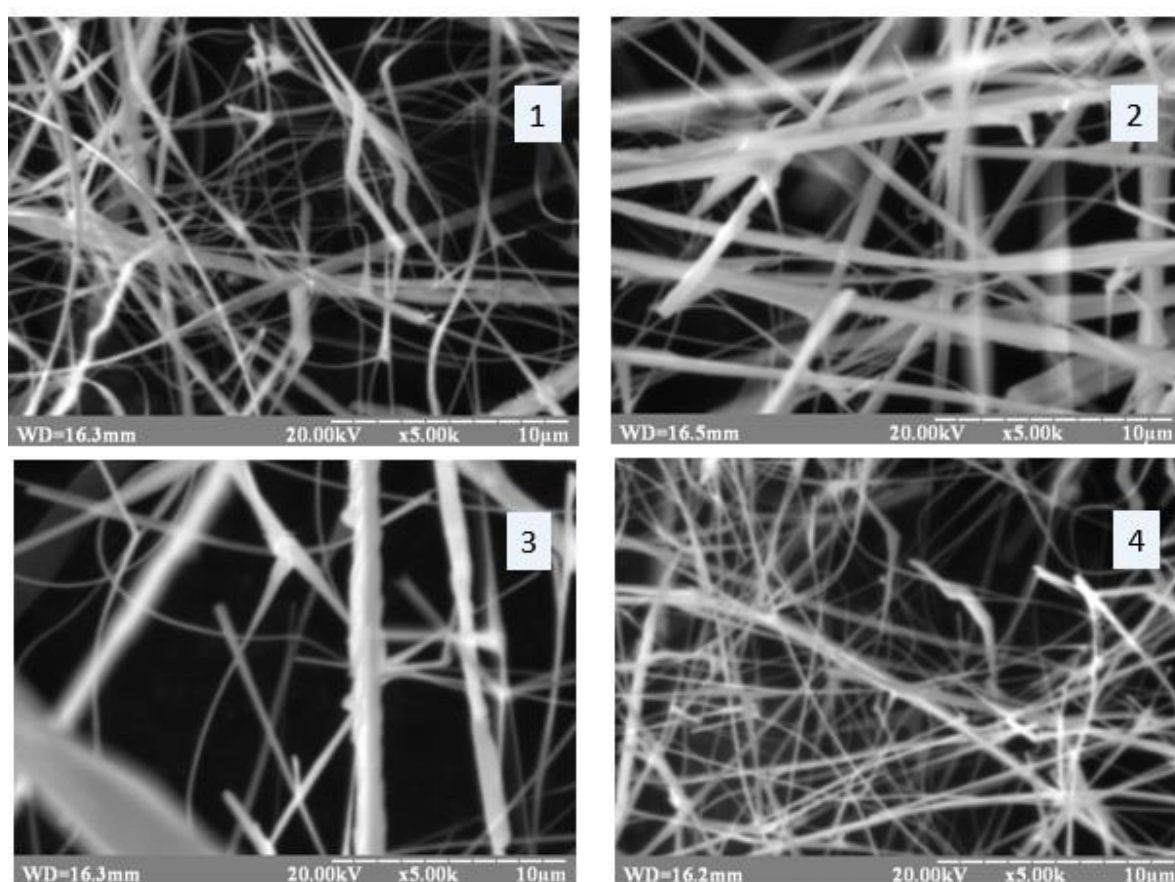


Рис.3.16 СЕМ-зображення 1D структур SnO_2 , одержаних за різного часу витримки: 1 – 2 год; 2 – 3 год; 3 – 4 год, 4 – 8 год

Вплив температури на товщину 1D структур стануму (IV) оксиду. Було виявлено, що й товщина 1D наноструктур стануму (IV) оксиду залежить від температури синтезу. Так, за температури 1123 К та тривалості синтезу 4 години утворюються монокристалічні ниткоподібні структури з товщиною 100÷150 нм

(рисунок 3.17). За температури 1223 К розмір 1D структур SnO_2 зростає і становить вже $500 \text{ нм} \div 2 \text{ мкм}$ (рисунок 3.18), а за температури 1323 К – розміри більше 2 мкм (рисунок 3.19).

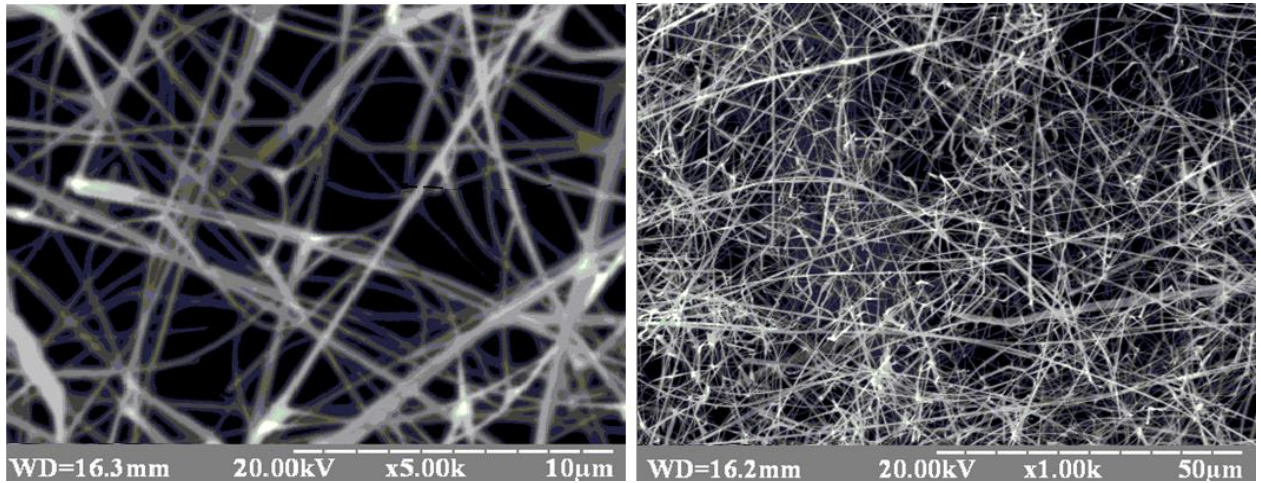


Рис. 3.17 Ниткоподібні структури SnO_2 , одержані за температури 1123 К

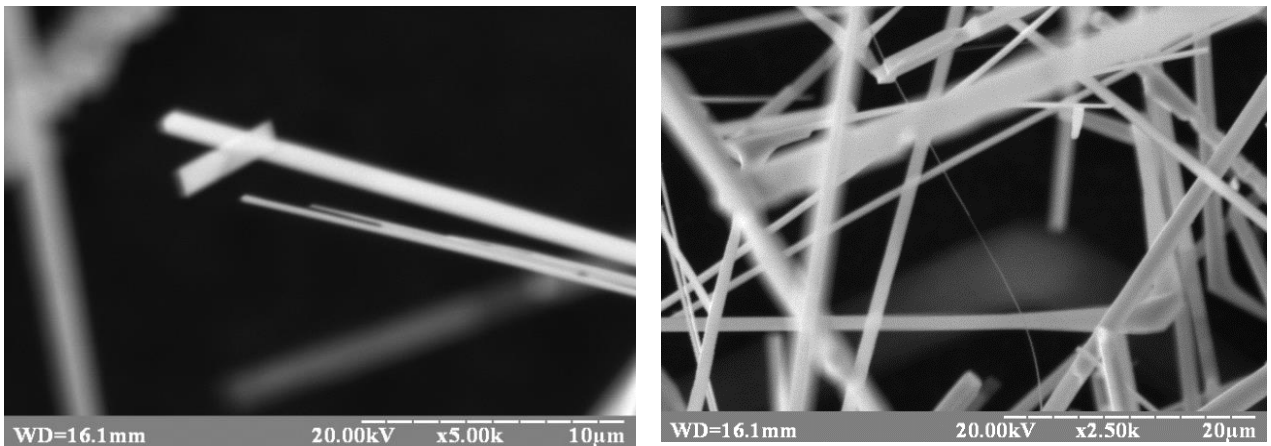


Рис 3.18 Ниткоподібні структури SnO_2 , одержані за температури 1223 К

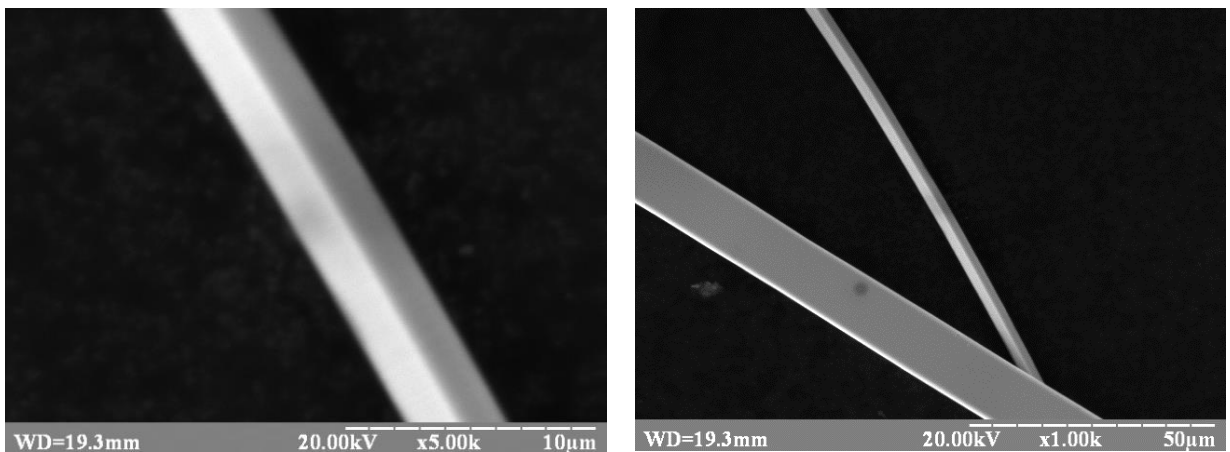


Рис. 3.19 Ниткоподібні структури SnO_2 , одержані за температури 1323 К

Таким чином, для одержання 1D структур SnO_2 з товщиною (умовним діаметром) менше 100 нм, необхідно проводити синтез в низькотемпературному режимі, а саме, за 1123 К.

3.2.6 Характеристика та порівняння ниткоподібного та нанорозмірного SnO_2

ПЕМ зображення зразків SnO_2 . З метою встановлення морфології, розміру та якості кристалів нанорозмірного та ниткоподібного SnO_2 (0DSnO_2 та 1DSnO_2) їх було досліджено просвічуючою електронною мікроскопією. Відповідні ПЕМ зображення зразків та їх електронні дифракції наведено на рисунку 3.20.

З електронної мікрофотографії зразку ниткоподібного SnO_2 видно, що йому притаманна стрічкоподібна одновимірна структура з умовним діаметром стрічок $100\div 300$ нм і довжиною до 7 мкм. Зразок нанорозмірного SnO_2 являє собою частинки округлої та шестигранної форми з розмірами $50\div 150$ нм. З представлених електронних дифракції можна бачити, що зразки стануму (IV) оксиду є монокристалічними.

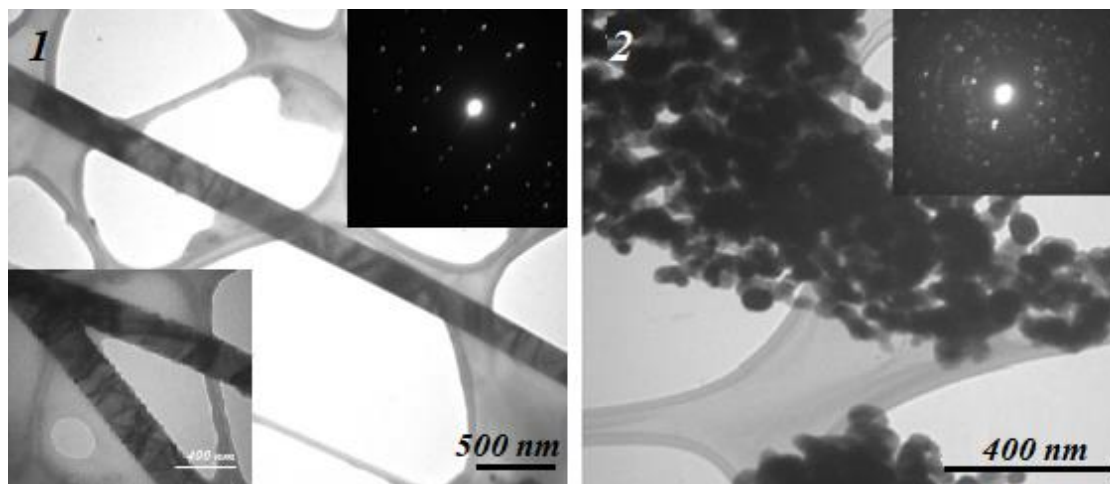


Рис. 3.20 ПЕМ-зображення зразків стануму (IV) оксиду: 1 – 1DSnO_2 ; 2 – 0DSnO_2

Рентгенівський аналіз зразків SnO_2 . На рисунках 3.21 та 3.22 зображені дифрактограми зразків ниткоподібного SnO_2 та наночастинок SnO_2 округлої

форми. Згідно з результатами аналізу для обох зразків характерне утворення чистої фази SnO_2 (картка № 41-1445, JCPDS; Додаток А). Найбільш інтенсивні піки відповідають (110), (101) та (211) граням кристалу. Проте, для 1D структур стануму (IV) оксиду найінтенсивніший пік спостерігається за кута 2θ 34, а для нанорозмірного SnO_2 округлої форми – 27. Крім того, ступінь кристалічності для наноструктур 1D SnO_2 є більшим, ніж для 0D SnO_2 .

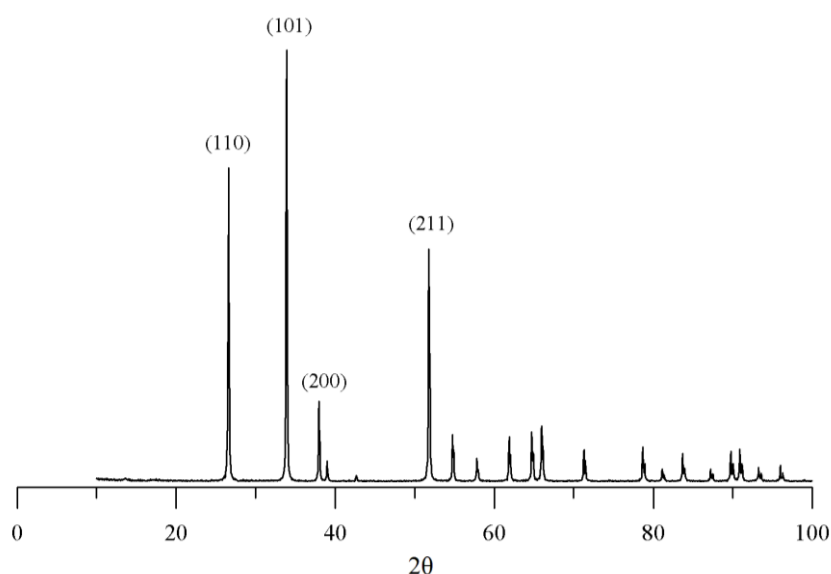


Рис. 3.21 Дифрактограма SnO_2 ниткоподібної структури

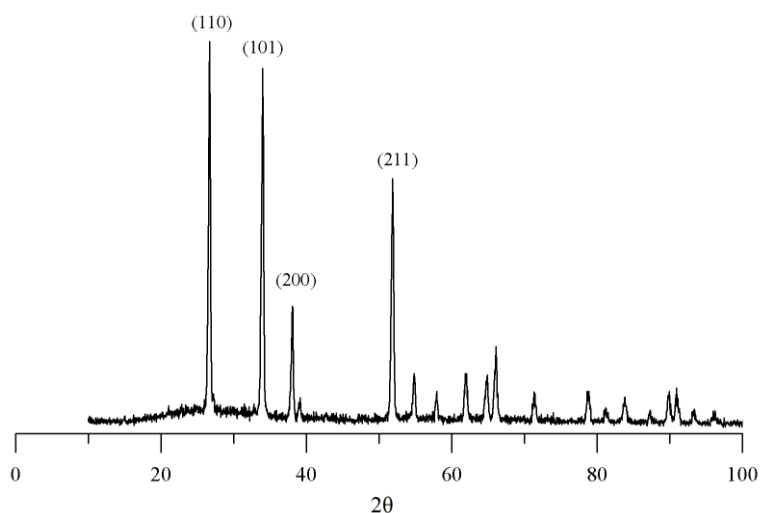


Рис. 3.22 Дифрактограма нанорозмірного SnO_2

Порівняння величин інтенсивності для одновимірних кристалів та нанорозмірного порошку, а також кристалічного порошку з бази даних

дифрактограм, свідчить про ріст ниткоподібних SnO_2 в кристалографічному напрямленні $\langle 101 \rangle$ [175,179]. Отримані результати добре узгоджується з літературними даними [181,182].

ІЧ-спектри відображення зразків SnO_2 . Інфрачервоні спектри відображення ниткоподібного та нанорозмірного SnO_2 наведено на рисунку 3.23. Значення частот поглинання для характерних функціональних груп наведені в таблиці 3.3.

Аналіз смуг поглинання ниткоподібного та нанорозмірного SnO_2 показав, що основною відмінністю в ІЧ-спектрах для даних зразків є наявність сильної смуги коливань з максимумом за 563 см^{-1} в спектрі ниткоподібного стануму (IV) оксиду (рисунок 3.23). З літературних даних [155] відомо, що смуга поглинання 563 см^{-1} притаманна для ІЧ-спектрів одновимірних структур SnO_2 . Оскільки кожна грань кристалу характеризується відповідним набором атомів та зв'язків між ними, в даному випадку, наявність піку за 563 см^{-1} , на наш погляд, пов'язано з більш розвиненою гранню 101 для 1DSnO_2 та пристуністю зв'язку Sn-O на даній грані.

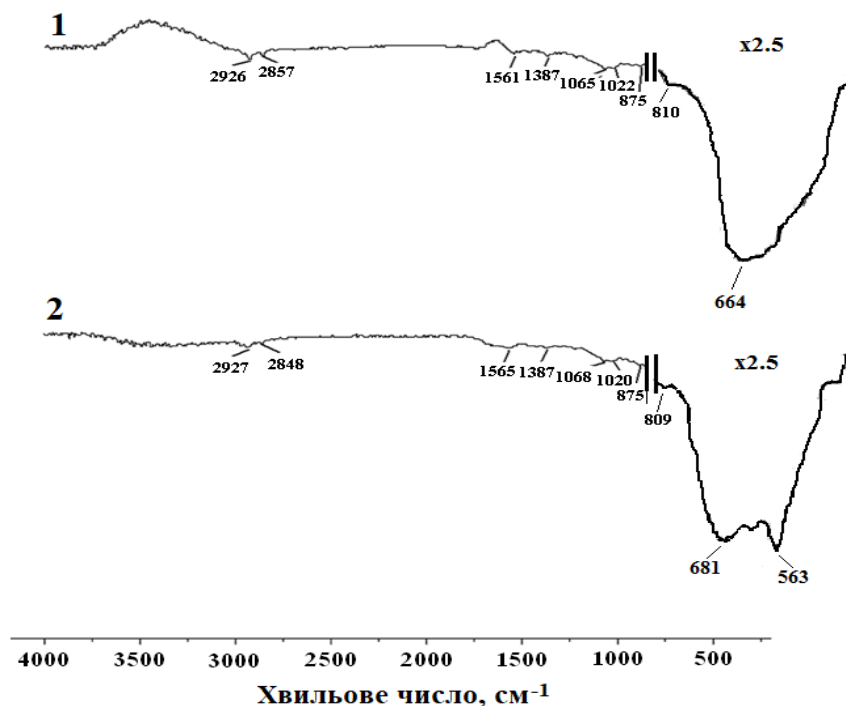


Рис. 3.23 ІЧ-спектри зразків стануму (IV) оксиду: 1 – 0DSnO_2 ; 2 – 1DSnO_2 [180]

Раман-спектри комбінаційного розсіювання зразків SnO_2 . На рисунках 3.24 та 3.25 представлені спектри комбінаційного розсіювання зразків 1DSnO_2 та 0DSnO_2 , відповідно. Визначені з літературних даних значення [183-188] частот смуг розсіювання для характерних вібраційних форм наведенні в таблиці 3.11.

Для обох зразків спостерігаються три чітко виражені піки при 469, 629 та 771 / 769 cm^{-1} . Смуга 469 cm^{-1} відноситься до E_g вібраційної форми, яка пов'язана з коливаннями оксигену. Смути 629 та 771 / 769 cm^{-1} вказують на A_{1g} та B_{2g} вібраційні режими, які відповідають вібраційним розширенню та стисненню зв'язку Sn-O і зазвичай з'являються в об'ємних монокристалах та полікристалічних матеріалах SnO_2 [185]. Дані спектри комбінаційного розсіювання свідчать про тетрагональну структуру рутилу синтезованих зразків.

Крім класичних вібраційних форм, на Раман-спектрах зразків SnO_2 ниткоподібної та нанорозмірної структури представлені також додаткові смуги при 490 / 494, 548 / 538 та 691 / 688 cm^{-1} , що відповідають коливанням S_1 , S_2 та S_3 . Вважається, що дані спектри пов'язані з наявністю валентних вузлів кристалічної решітки та локальним безладом решітки [185].

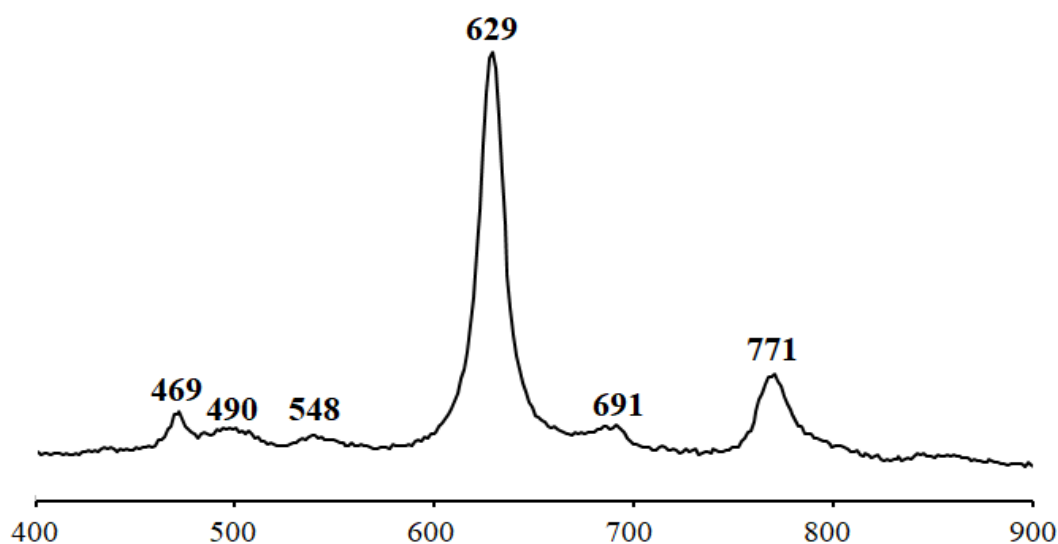
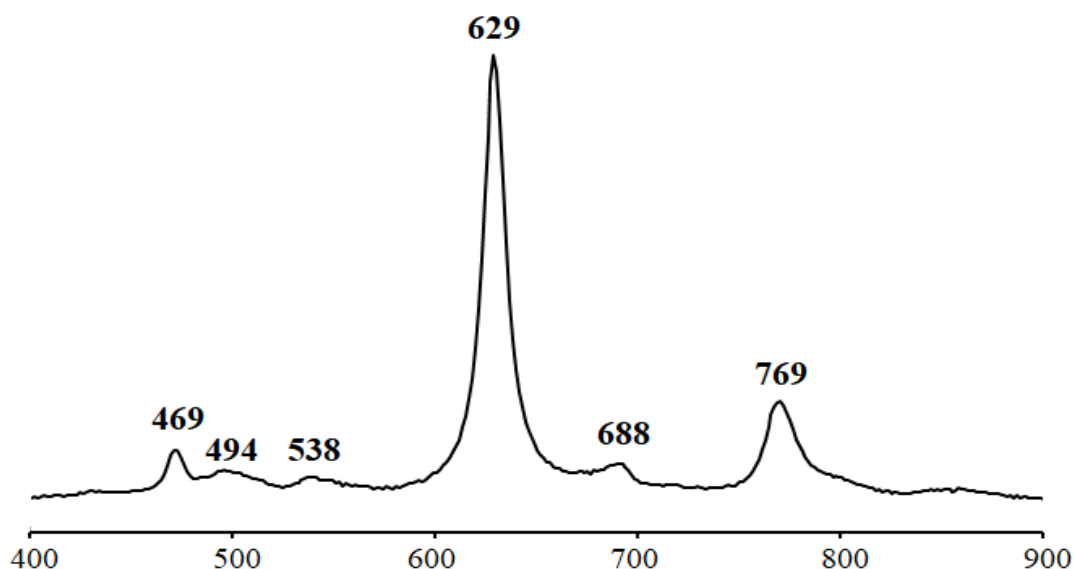


Рис. 3.24 Раман-спектр зразку 1DSnO_2

Рис. 3.25 Раман-спектр зразку 0D SnO_2

Таблиця 3.11

Вібраційні форми зразків SnO_2

Вібраційна форма		A_{1g}	B_{2g}	E_g	S_1	S_2	S_3
Хвильове число, cm^{-1}	0D	629	771	469	548	490	691
	1D	629	769	469	538	494	688
Література		626 [183], 634, 638 [184], 632 [185,186], 633 [187], 639 [188]	750 [183], 774 [185,186], 775 [187], 772 [188]	470 [183], 472 [185], 477 [187], 474 [186,188]	568, 572, 576 [184], 544 [187]	486, 493, 501 [184], 502 [187]	691, 696, 706 [184], 696 [185], 690 [186], 694 [187]

Залежність питомої поверхні від морфології SnO_2 . Методом адсорбції/десорбції азоту визначено питому поверхні зразків ниткоподібної та округлої форми, відповідно (таблиця 3.12). Ізотерми адсорбції зразків представлено у Додатку В.

Значення питомої поверхні зразків SnO₂

Параметр	1DSnO ₂	0DSnO ₂
S _{пит} , м ² /г	54,8	10,6

З даних таблиці видно, що ниткоподібний SnO₂ має в 5 разів вищу питому площу поверхні, ніж нанорозмірний [180].

Отже, CVD метод дозволяє одержувати монокристалічні частинки стануму (IV) оксиду різної морфології: округлі та видовжені (стрічки, нитки). Такі частинки мають не тільки візуальні відмінності, але і різняться інтенсивністю піків на дифрактограмах: для ниток найінтенсивніший пік спостерігається за значення кута 2θ 33,94, а для округлих частинок – 26,59. Ниткоподібні частинки SnO₂ мають суттєво вищу питому площу поверхні, що є бажаним для подальшого їх застосування в сенсорних елементах. Інфрачервоні спектри обох зразків є подібними та вказують на наявність коливань Sn-O у зв'язках Sn-O-Sn і Sn-OH. Проте, ІЧ-спектр 1DSnO₂, на відміну від 0DSnO₂, містить характерну для одновимірних структур смугу коливань з максимумом за 563 см⁻¹.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Отже, на підставі проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

- характеристика порошків стануму (IV) оксиду, синтезованих різними методами, показала, що всі методи дозволяють одержувати нанорозмірні частинки чистої фази SnO₂. При цьому метод CVD дозволяє отримувати монокристали SnO₂ різноманітної морфології з високим ступенем кристалічності; показано, що чиста фаза стануму (IV)

оксиду зі стануму (II) оксалату в процесі CVD методу утворюється за температури 1123 K;

- встановлено, що структура і морфологія SnO_2 істотним чином залежать від швидкості нагріву / охолодження та незначно – від температури проведення синтезу і складу газового середовища. Так, зі зменшенням швидкості нагріву / охолодження морфологія стануму (IV) оксиду змінюється з 0D до 1D наноструктур; при підвищенні температури синтезу збільшуються лінійні розміри (умовний діаметр) SnO_2 : для частинок округлої форми з 50 до 200 нм; для ниткоподібних – від 150 нм до 2 мкм; при додаванні кисню в газове середовище до 5 % змінюється морфологія частинок з округлих до пластинчатих внаслідок збільшення тиску пари SnO_2 в зоні конденсації.
- виявлено, що на структуру одержуваних зразків має вплив навіть реагент, який використовувався для одержання прекурсору. Знайдено, що при використанні різних реагентів (оксалатної кислоти / амонію оксалату / натрію оксалату) утворюються різні за структурою зразки SnO_2 . Ріст 1D наноструктур стануму (IV) оксиду відбувається при використанні оксалату стануму, синтезованого з оксалату амонію або натрію;

Отже, на підставі експериментальних даних, представлених в главі 3, доказово обрано раціональний метод синтезу – CVD, який дозволяє одержувати нанорозмірні монокристалічні частинки стануму (IV) оксиду різної морфології. Досліджено вплив параметрів синтезу (температури, типу прекурсору, режиму нагрівання) на характеристику порошків SnO_2 та на підставі цього встановлено раціональні умови синтезу для одержання нанорозмірного і ниткоподібного SnO_2 методом CVD. Доведено, що наноструктури 0D та 1D SnO_2 мають не тільки візуальні відмінності, але й різняться інтенсивністю піків на дифрактограмах, значеннями питомої поверхні та характерними смугами коливань в ІЧ-спектрах.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Нагірняк С.В., Донцова Т.А., Астрелін І.М., Алексєєв О.Ф., Романенко Ю.М. (2012). Синтез і характеристика нанодисперсних порошків оксиду стануму (IV) з оксалату стануму (II). Наукові вісті НТУУ «КПІ». Хімічні технології, 2, 151-155 (Особистий внесок – проведення синтезу нанодисперсних порошків SnO_2 та аналіз даних, одержаних при визначенні їх структури і морфології).
2. Dontsova T.A., Ivanenko I.M., Astrelin I.M., Nagirnyak S.V. (2014). Stabilization of nanoscale tin (IV) oxide on the surface of carbon nanotubes. Journal of Electrical Engineering, 2, 34-38 (Особистий внесок – проведення синтезу нанокompозитів SnO_2 з вуглецевими нанотрубками та аналіз даних, одержаних при визначенні їх структури і морфології).
3. Nagirnyak, S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A., Astrelin I.M. (2016). The effect of the synthesis conditions on morphology of tin (IV) oxide obtained by vapor transport method. Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications, 183, 331-342 (Особистий внесок – обговорення результатів, написання статті).
4. Nagirnyak S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A., Astrelin I.M. (2016). Synthesis and characteriyation of tin (IV) oxide obtained by chemical vapor deposition method. NanoScale Research Letters, 11:343, 1-7 (Особистий внесок – обговорення результатів, написання статті).
5. Dontsova T.A., Nagirnyak S.V., Zhorov V.V., Yasiievych Y.V. (2017). SnO_2 nanostructures: effect of processing parameters on their structural and functional properties. NanoScale Research Letters, 12:332, 1-7 (Особистий внесок – проведення синтезу нанодисперсних порошків SnO_2 , аналіз даних, одержаних при визначенні їх структури і морфології, проведення досліджень електричних характеристик синтезованих порошків SnO_2).
6. Пат. на корисну модель 73357, UA, МПК C01G 19/00. Спосіб синтезу нанокompозиту оксид стануму (IV) – багатошарові вуглецеві нанотрубки (БШВНТ).: Донцова Т.А. (UA), Іваненко І.М. (UA), Астрелін І.М. (UA), Нагірняк

С.В. (UA), Гамдзій М.О. (UA), Кузьменко В.В. (UA). – заявл. 16.02.2012, опубл. 25.09.2012, бюл. №18. – 5 с (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні формули винаходу)

7. Пат. на корисну модель 98761, UA, МПК C01G 19/00. Спосіб синтезу нанодисперсного стануму (IV) оксиду.: Нагірняк С.В. (UA), Донцова Т.А. (UA), Астрелін І.М. (UA). – заявл. 17.10.2014, опубл. 12.05.2015, бюл. №9. – 6 с (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні формули винаходу).

8. Пат. на корисну модель 110032, UA, МПК C01G 19/02. Спосіб синтезу одновимірних наноструктур стануму (IV) оксиду.: Люц В.А. (UA), Нагірняк С.В. (UA), Донцова Т.А. (UA). – заявл. 09.03.2016, опубл. 26.09.2016, бюл. №18. – 4 с (Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні формули винаходу).

9. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2015). Оптичні властивості наночастинок стануму (IV) оксиду, отриманих CVD методом. Молодий вчений, 12(27)-1, 61-64 (Особистий внесок – проведення синтезу нанодисперсних порошків SnO_2 та аналіз даних, одержаних при визначенні їх структурних та оптичних властивостей).

4 ФАЗОВИЙ ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕМОДИФІКОВАНОГО ТА МОДИФІКОВАНОГО НАНОРОЗМІРНОГО СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ

Для поліпшення сенсорних характеристик цільового матеріалу як модифікатори можуть використовуватись як метали, так і деякі оксиди. Відомо, що модифікування порошків SnO_2 металами платинової групи покращує їх чутливість до ацетону [189]. При цьому в літературі відсутні відомості про зміну сенсорних характеристик матеріалів на основі стануму (IV) оксиду при їх модифікуванні аргентумом. Окрім цього, аргентум є більш доступним у порівнянні з благородними металами. Отже, в даній роботі як модифікатор було обрано аргентум. В даному розділі зразки нанорозмірного (0D SnO_2) та ниткоподібного (1D SnO_2) стануму (IV) оксиду були синтезовані за температури 1123 K та далі модифіковані аргентумом (п. 2.4) з різним масовим вмістом модифікатору (таблиця 4.1) [190, 191].

Таблиця 4.1

Модифіковані зразки SnO_2

Відсоток аргентуму	Зразки	
	Нанорозмірний SnO_2	Ниткоподібний SnO_2
теор.мас.2 %.	0D2Ag SnO_2	1D2Ag SnO_2
теор.мас.5 %.	0D5Ag SnO_2	1D5Ag SnO_2
теор.мас.7 %.	0D7Ag SnO_2	1D7Ag SnO_2
теор.мас.10 %.	0D10Ag SnO_2	1D10Ag SnO_2

4.1 Характеризація нанорозмірних порошків стануму (IV) оксиду

На рисунку 4.1 наведено дифрактограми чистого та модифікованого аргентумом зразків нанорозмірного стануму (IV) оксиду.

Згідно зі стандартною карткою №41-1445, JCPDS (Додаток А), дифрактограма зразку 0D SnO_2 вказує на утворення чистої фази SnO_2 (найбільш інтенсивні піки спостерігаються за значень кутів 2θ 26,6; 33,9; 51,8). З рисунку 4.1 видно, що фаза аргентуму (кути 2θ : 38; 44,3; 77,4; 81,2) наявна у

всіх модифікованих зразках (згідно зі стандартною карткою № 00-002-1098, база User COD). Інтенсивність піків аргентуму на дифрактограмі зростає зі збільшенням теоретичного вмісту Ag.

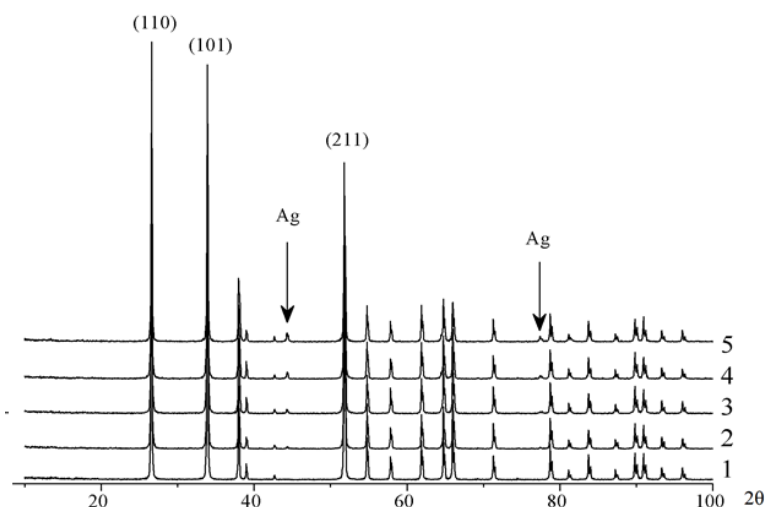


Рис. 4.1 Дифрактограми модифікованих зразків нанорозмірного стану (IV) оксиду: 1 – $0\text{D}\text{SnO}_2$; 2 – $0\text{D}2\text{AgSnO}_2$; 3 – $0\text{D}5\text{AgSnO}_2$; 4 – $0\text{D}7\text{AgSnO}_2$; 5 – $0\text{D}10\text{AgSnO}_2$ [190]

В таблиці 4.2 представлений хімічний склад чистого та модифікованих зразків нанорозмірного SnO_2 , розрахований теоретично за стехіометрією та визначений практично рентгенофлуоресцентним та рентгенофазовим аналізом.

Таблиця 4.2

Хімічний склад зразків нанорозмірного SnO_2

Зразки	Фаза	W теор., %	W практ., % (РФЛА)	W практ., % (РФА)
$0\text{D}\text{SnO}_2$	SnO_2	100	100	100
$0\text{D}2\text{AgSnO}_2$	Ag	2	1,2	0,9
	SnO_2	98	98,8	99,1
$0\text{D}5\text{AgSnO}_2$	Ag	5	1,7	1,5
	SnO_2	95	98,3	98,5
$0\text{D}7\text{AgSnO}_2$	Ag	7	3,2	2,9
	SnO_2	93	96,8	97,1
$0\text{D}10\text{AgSnO}_2$	Ag	10	6,2	5,2
	SnO_2	90	93,8	94,8

4.2 Характеристика ниткоподібних структур SnO_2

Дифрактограми чистого та модифікованого зразків ниткоподібного SnO_2 , синтезованих за температури 1123 К, з різним масовим вмістом модифікатору Ag, зображені на рисунку 4.2.

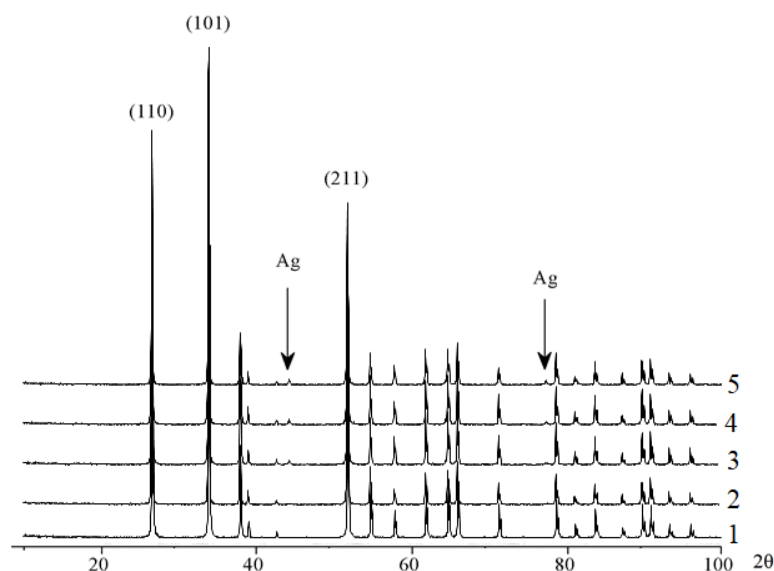


Рис. 4.2 Дифрактограми модифікованих зразків ниткоподібного стануму (IV) оксиду: 1 – 1DSnO_2 ; 2 – 1D2AgSnO_2 ; 3 – 1D5AgSnO_2 ; 4 – 1D7AgSnO_2 ; 5 – 1D10AgSnO_2 [190]

Згідно з результатами досліджень для зразку 1DSnO_2 характерне утворення чистої фази SnO_2 (картка № 41-1445, JCPDS; Додаток А). Найбільш інтенсивні піки відповідають (110), (101) та (211) граням кристалу. Проте, як для немодифікованого, так і для модифікованих зразків ниткоподібного стануму (IV) оксиду найінтенсивніший пік спостерігається за кута 2θ 33,9. З рисунку 4.2 видно, що фаза аргентуму (кути 2θ : 38,1; 44,3; 77,4; 81,3) наявна у всіх модифікованих зразках (згідно зі стандартною картою № 00-002-1098, база User COD). Інтенсивність піків аргентуму на дифрактограмах як і у попередньому випадку зростає зі збільшенням теоретичного вмісту Ag.

В таблиці 4.3 представлений хімічний склад чистого та модифікованих зразків ниткоподібного SnO_2 , розрахований теоретично за стехіометрією та визначений практично методами РФЛА та РФА.

Хімічний склад зразків ниткоподібного SnO₂

Зразки	Фаза	W теор., %	W практ., % (РФА)	W практ., % (РФА)
1DSnO ₂	SnO ₂	100	100	100
1D2AgSnO ₂	Ag	2	1,5	1,3
	SnO ₂	98	98,5	98,7
1D5AgSnO ₂	Ag	5	2,8	2,5
	SnO ₂	95	97,2	97,5
1D7AgSnO ₂	Ag	7	3,1	2,9
	SnO ₂	93	96,9	97,1
1D10AgSnO ₂	Ag	10	3,8	4,3
	SnO ₂	90	96,2	96,4

Виходячи з результатів аналізу, наведених у таблицях 4.2 та 4.3, видно, що теоретичні та експериментально отримані дані дещо відрізняються. Отже, можна зробити висновок, що в процесі модифікування не вся кількість аргентуму осіла на поверхні стануму (IV) оксиду, це, на нашу думку, може бути пов'язано з частковим осадженням аргентуму на поверхні хімічного посуду.

4.3 Оптичні властивості стануму (IV) оксиду

Дуже важливою характеристикою напівпровідників, яка визначає їх електричні, оптичні та інші властивості, є ширина забороненої зони. Власне, провідність напівпровідників визначається перш за все цим показником.

З літературних даних відомо [163,172], що для напівпровідників певного типу існує таке значення довжини хвилі падаючого світла, при якому фотони мають енергію, рівну мінімальному її значенню для подолання електронами забороненої зони напівпровідника. Ця довжина хвилі на кривій залежності $A = f(\lambda)$ відповідає максимуму світлопоглинання. Тобто, можна вважати, що довжина хвилі $\lambda_{\text{гр}}$, за якої інтенсивність світла, що пройшло, перестає залежати від λ , і буде відповідати ширині забороненої зони, яка визначається за формулою:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda_{cp}}, \quad (4.1)$$

де h – стала Планка; ν – енергія фотона, $\nu = \frac{c}{\lambda}$; c – швидкість світла.

В даній роботі ширину забороненої зони стануму (IV) оксиду визначали оптичним методом.

Оптичні властивості порошків SnO_2 , синтезованих з додаванням кисню в газ-носії. На рисунку 4.3 представлені залежності оптичної густини суспензій порошків стануму (IV) оксиду з концентрацією 1 г/дм³ від довжини хвилі в діапазоні $\lambda = 200 \div 400$ нм.

Як можна бачити з рисунку 4.3, зразок 0DO5SnO₂ значно інтенсивніше поглинає УФ-випромінювання в порівнянні з іншими зразками SnO₂ [177]. Це пояснюється, на наш погляд, тим, що частинки стануму (IV) оксиду цього зразку мають відмінну до інших зразків морфологію, а саме, відповідно попереднім дослідженням (п. 3.2.5) – видовжену пластинчасту.

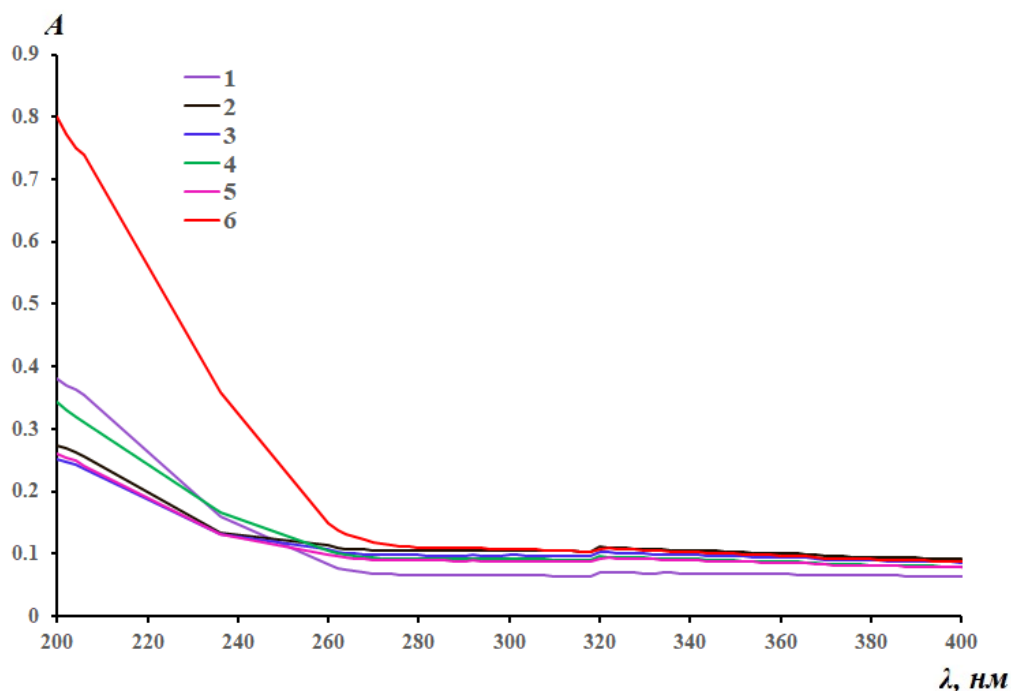


Рис. 4.3 Спектри поглинання зразків SnO₂, синтезованих з додаванням різного відсотку кисню в газ-носії: 1 – 0DSnO₂; 2 – 0DO1SnO₂; 3 – 0DO2SnO₂; 4 – 0DO3SnO₂; 5 – 0DO4SnO₂; 6 – 0DO5SnO₂

Оптичну ширину забороненої зони зразків SnO_2 , синтезованих з додаванням різного відсотку кисню в газ-носії, визначали графічним методом – шляхом перетворення спектрів поглинання в рівняння Тауца – координати $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (рисунок 4.4). Після цього на отриманих кривих виділяли прямолінійну ділянку та проводили дотичні до перетину з віссю абсцис. Значення відсіченого відрізка відповідало ширині забороненої зони зразків. Отримані дані представлені в таблиці 4.4.

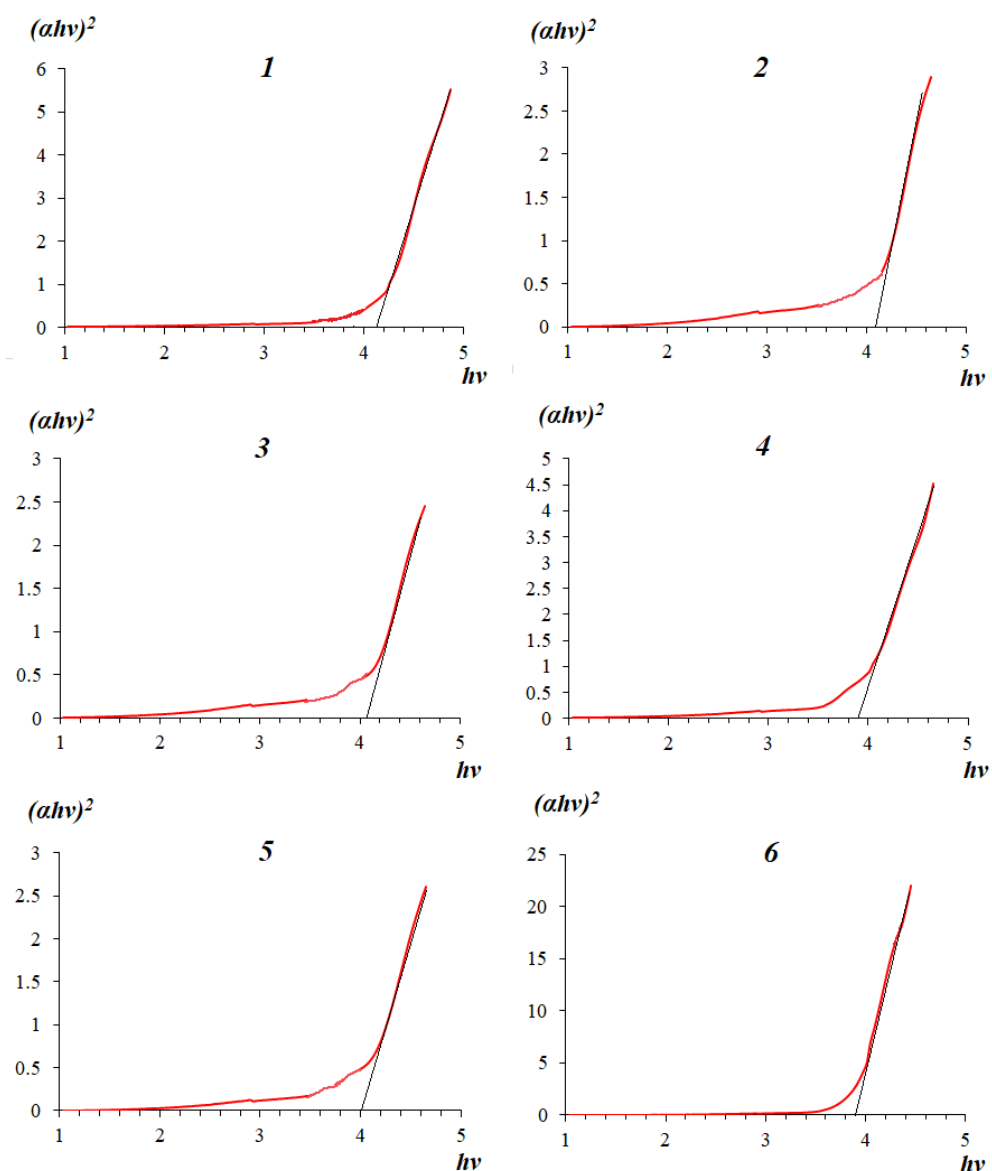


Рис. 4.4 $(\alpha h\nu)^2$ як функція від $h\nu(\Delta E)$ для зразків SnO_2 , синтезованих з додаванням різного відсотку кисню в газ-носії: 1 – 0DSnO_2 ; 2 – 0DO1SnO_2 ; 3 – 0DO2SnO_2 ; 4 – 0DO3SnO_2 , 5 – 0DO4SnO_2 , 6 – 0DO5SnO_2

Оптична ширина забороненої зони наночастинок SnO_2 , синтезованих з додаванням кисню в газ-носії

Зразки	0DSnO ₂	0DO1SnO ₂	0DO2SnO ₂	0DO3SnO ₂	0DO4SnO ₂	0DO5SnO ₂
Ширина забороненої зони, еВ	4,15	4,10	4,05	3,90	4,00	3,90

Наведені в таблиці 4.4 значення оптичної ширини забороненої зони є дещо завищеними, що можна пояснити зсувом краю області власного поглинання напівпровідника в сторону менших довжин хвиль при збільшенні концентрації електронів провідності та заповненні ними зони провідності (ефект Бурштейна-Мосса-Урбаха) [164,165].

Додатково порошки SnO_2 , синтезовані з додаванням кисню в газ-носії, було досліджено фотолюмінесценцією. Спектри фотолюмінесценції для всіх зразків, зняті за кімнатної температури, відображено на рисунку 4.5. Довжина хвилі, що використовувалася для збудження частинок SnO_2 , становила 230 нм (5,395 еВ).

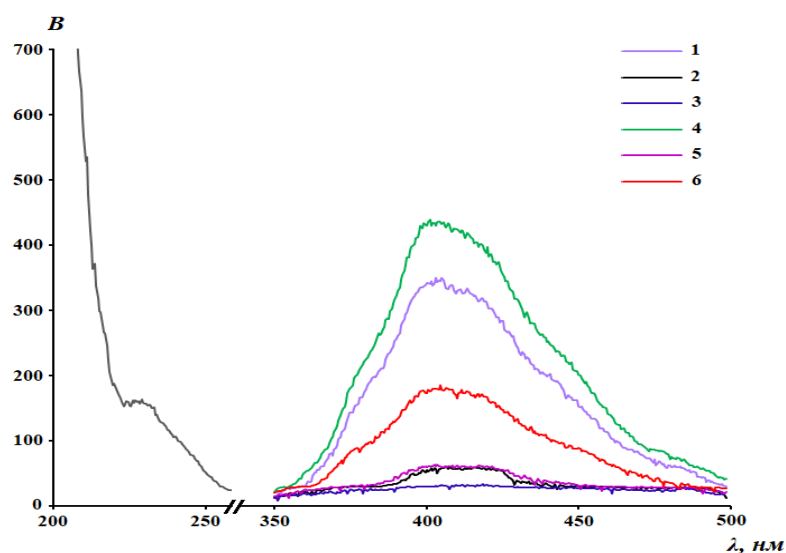


Рис.4.5 Спектри фотолюмінесценції зразків SnO_2 , синтезованих з додаванням різного відсотку кисню в газ-носії: 1 – 0DSnO₂; 2 – 0DO1SnO₂; 3 – 0DO2SnO₂; 4 – 0DO3SnO₂, 5 – 0DO4SnO₂, 6 – 0DO5SnO₂

В зразках 0DSnO_2 , 0DO3SnO_2 , 0DO5SnO_2 спостерігається емісія з довжиною хвилі 404 нм (3,071 еВ) (рис. 4.5), що відповідає фіолетовому кольору спектру. Для зразків 0DO1SnO_2 , 0DO2SnO_2 , 0DO4SnO_2 спостерігається дуже низький рівень випромінювання. З рисунку 4.5 також вочевидь, що для зразку 0DO3SnO_2 пік фотолюмінесценції найінтенсивніший. Це може бути пов'язано з високим вмістом феруму, що є найбільшим в даному зразку серед всіх досліджених зразків (таблиця 3.9). До того ж, окрім феруму, в усіх зразках виявлено слідові кількості цинку, кадмію та плюмбуму.

За допомогою спектру фотолюмінесценції (ФЛ) зручно досліджувати структуру, дефекти та наявність домішок [162]. В даному випадку, велике значення співвідношення енергії збудження до енергії випромінювання вказує на утворення кристалів SnO_2 з низькою концентрацією поверхневих дефектів [161].

Оптичні властивості зразків нанорозмірного стану (IV) оксиду. На рисунку 4.6 представлені залежності оптичної густини суспензії чистого та модифікованих зразків нанорозмірного SnO_2 з концентрацією 1 г/дм^3 від довжини хвилі.

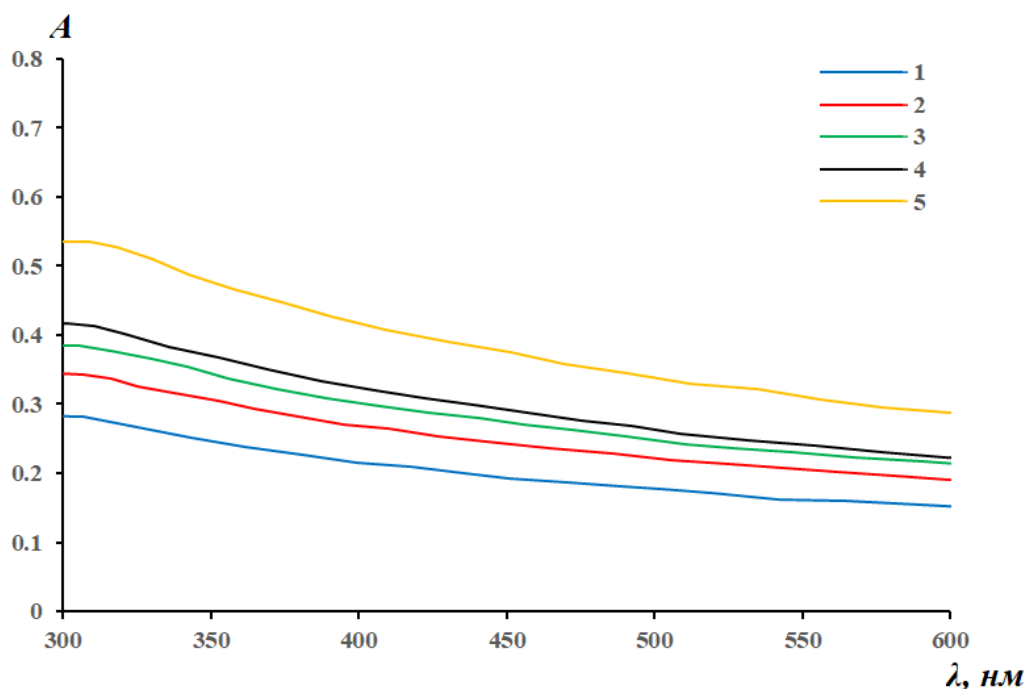


Рис. 4.6 Спектри поглинання суспензій зразків нанорозмірного стану (IV) оксиду: 1 – 0DSnO_2 ; 2 – 0D2AgSnO_2 ; 3 – 0D5AgSnO_2 ; 4 – 0D7AgSnO_2 ; 5 – 0D10AgSnO_2

Як видно з рисунка 4.6, зі збільшенням вмісту Ag інтенсивність поглинання УФ-випромінюванням зростає. Для визначення ширини забороненої зони отримані залежності було побудовано в координатах Тауца $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (рисунок 4.7)., а знайдені значення ширини забороненої немодифікованого та модифікованих зразків нанорозмірного SnO_2 представлені в таблиці 4.5.

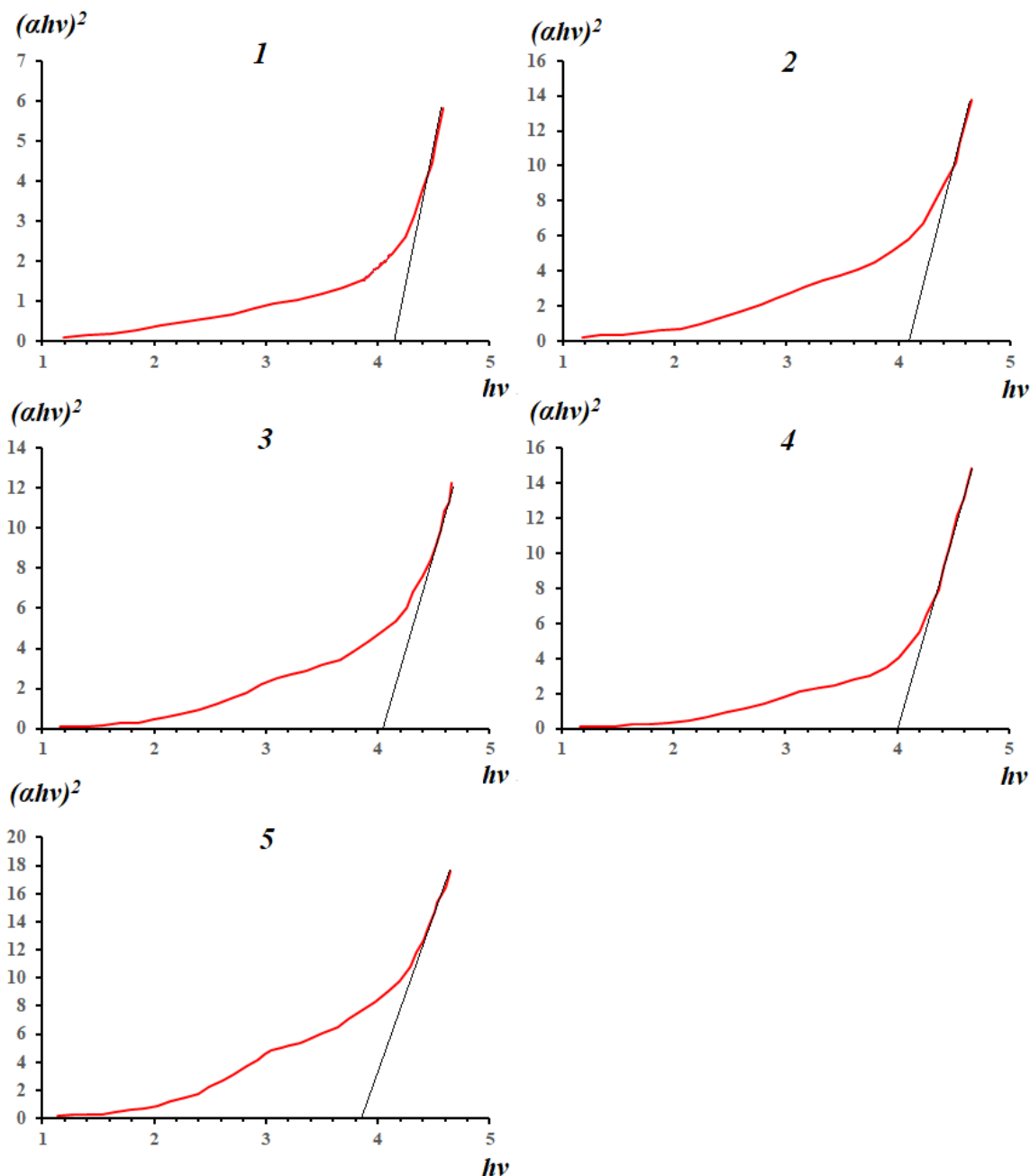


Рис. 4.7 $(\alpha h\nu)^2$ як функція від $h\nu(\Delta E)$ для зразків нанорозмірного стануму (IV) оксиду: 1 – 0DSnO_2 ; 2 – 0D2AgSnO_2 ; 3 – 0D5AgSnO_2 ; 4 – 0D7AgSnO_2 ; 5 – 0D10AgSnO_2

**Ширина забороненої зони немодифікованого та модифікованих 0D
наноструктур SnO₂**

Зразки	0DSnO ₂	0D2AgSnO ₂	0D5AgSnO ₂	0D7AgSnO ₂	0D10AgSnO ₂
Ширина забороненої зони, eV	4,15	4,10	4,05	4,00	3,85

Як можна побачити з даних таблиці 4.5, і в цьому випадку значення ширини забороненої зони для немодифікованого та модифікованих зразків нанорозмірного SnO₂ є дещо завищеними, що, як вказувалось вище, можна пояснити ефектом Бурштейна-Мосса-Урбаха [163,164]. Також, можна зазначити, що підвищення значення ширини забороненої може спостерігатись і при переході розмірів частинок від ультра- до нанодисперсних [162]. При цьому відбувається зменшення ширини забороненої зони зі збільшенням вмісту аргентуму.

Оптичні властивості зразків ниткоподібного стануму (IV) оксиду. На рисунку 4.8 представлені залежності оптичної густини суспензії чистого та модифікованих зразків ниткоподібного SnO₂ з концентрацією 1 г/дм³ від довжини хвилі.

Аналогічно до зразків нанорозмірного стануму (IV) оксиду, зі зростанням вмісту аргентуму інтенсивність поглинання УФ-випромінюванням зростає. Проте, на відміну від 0D зразків, значення інтенсивності для всіх зразків ниткоподібного SnO₂ практично рівні.

Для визначення ширини забороненої зони залежності з рисунку 4.8 було побудовано в координатах Тауца $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (рисунок 4.9). Значення ширини забороненої досліджуваних немодифікованого та модифікованих зразків нанорозмірного SnO₂ наведено в таблиці 4.6.

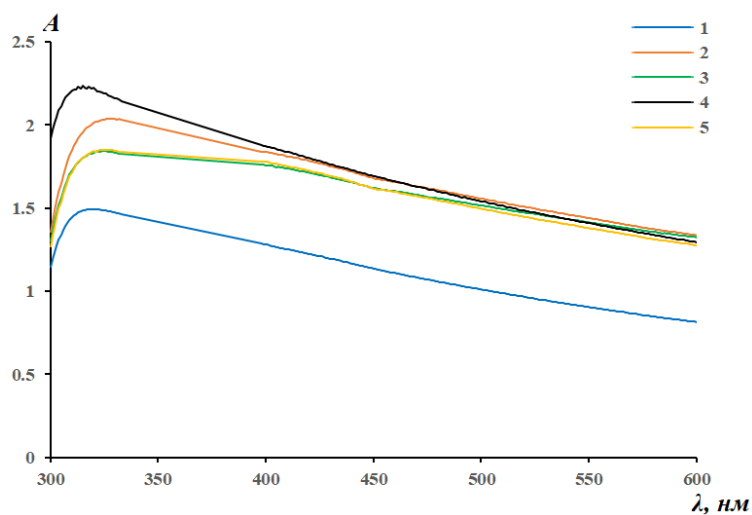


Рис. 4.8 Спектри поглинання суспензій зразків ниткоподібного стану (IV) оксиду: 1 – 1DSnO_2 ; 2 – 1D2AgSnO_2 ; 3 – 1D5AgSnO_2 ; 4 – 1D7AgSnO_2 ; 5 – 1D10AgSnO_2

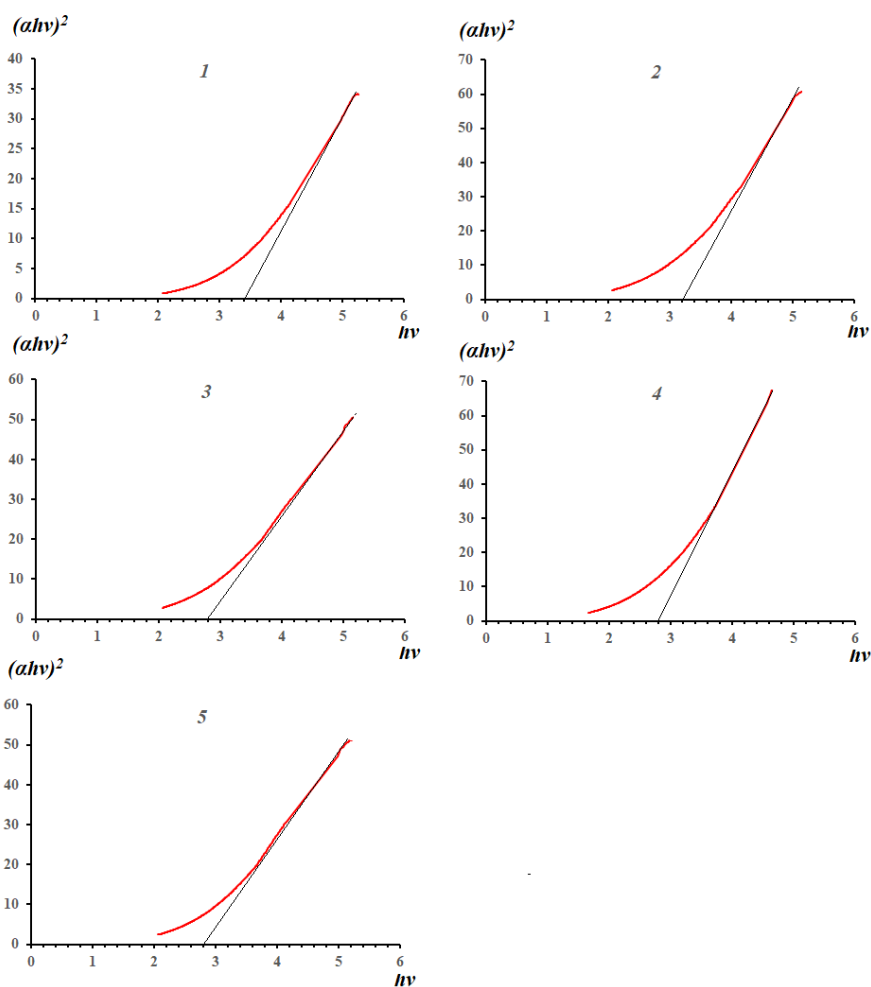


Рис. 4.9 $(\alpha h\nu)^2$ як функція від $h\nu(\Delta E)$ для зразків ниткоподібного стану (IV) оксиду: 1 – 1DSnO_2 ; 2 – 1D2AgSnO_2 ; 3 – 1D5AgSnO_2 ; 4 – 1D7AgSnO_2 ; 5 – 1D10AgSnO_2

Ширина забороненої зони немодифікованого та модифікованих 1D наноструктур SnO₂

Зразки	1DSnO ₂	1D2AgSnO ₂	1D5AgSnO ₂	1D7AgSnO ₂	1D10AgSnO ₂
Ширина забороненої зони, eV	3,4	3,2	2,8	2,8	2,8

На відміну від зразків нанорозмірного стануму (IV) оксиду, величина ширини забороненої зони немодифікованого ниткоподібного SnO₂ дещо нижче теоретичного значення ширини забороненої зони для SnO₂ (3,6 eV). Тобто, можна зробити висновок, що морфологія частинок стануму (IV) оксиду чинить безпосередній вплив на оптичні та електричні властивості. Як і для попередніх зразків, додавання аргентуму призводить до зменшення значень ширини забороненої зони.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Дослідженнями фазового і хімічного складу та оптичних характеристик чистих і модифікованих порошків стануму (IV) оксиду виявлено наступне:

- для всіх модифікованих аргентумом порошків SnO₂ на дифрактограмах присутній пік, який відповідає чистій фазі аргентуму, при цьому зі збільшенням вмісту аргентуму в зразку інтенсивність піків зростає;
- експериментально отримані дані відсотку аргентуму в порошках нижчі за теоретично розраховані, що, з нашої точки зору, можна пояснити втратами аргентуму в процесі модифікації;
- визначені оптична ширина забороненої зони для модифікованих та немодифікованих зразків SnO₂ знаходяться в діапазоні від 3,85 до 4,2 eV для нанорозмірного стануму (IV) оксиду та від 2,8 до 3,4 для

1D наноструктур SnO_2 . При цьому, в усіх випадках спостерігається зниження величини забороненої зони зі збільшенням вмісту аргентуму;

- нанорозмірні порошки характеризуються трохи завищеними значеннями ширини забороненої зони, що можна пояснити ефектом Бурштейна-Мосса-Урбаха, а для ниткоподібних структур значення ширини забороненої зони є дещо заниженими.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2016). Синтез и свойства допированного и недопированного станума (IV) оксида. Journal of Scientific Research, 1(13)-V.ІІ, 881-889 (Особистий внесок – проведення досліджень оптичних властивостей немодифікованого та модифікованих аргентумом порошків SnO_2).

2. Nagirnyak S., Zhorov V., Dontsova T., Astrelin I. (2016). Electrical properties of pure and Ag-doped SnO_2 nanostructures obtained by chemical vapor deposition technique. Nano Studies, 13, 233-240 (Особистий внесок – проведення досліджень електричних характеристик немодифікованого та модифікованих аргентумом порошків SnO_2).

3. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2015). Оптичні властивості наночастинок стануму (IV) оксиду, отриманих CVD методом. Молодий вчений, 12(27)-1, 61-64 (Особистий внесок – проведення синтезу нанодисперсних порошків SnO_2 та аналіз даних, одержаних при визначенні їх структурних та оптичних властивостей).

5 ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ЧУТЛИВІСТЬ СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ

5.1 Порівняння електричних характеристик нанорозмірного та ниткоподібного стануму (IV) оксиду

Для дослідження електричних характеристик плівок SnO_2 використовували спеціалізований лабораторний стенд (рис. 2.5). Нанесення чутливого шару на підкладинки здійснювали за методикою, наведеною в п. 2.7.

Під електричними властивостями чутливих шарів на основі стануму (IV) оксиду розуміють вольт-амперні характеристики (ВАХ), за виглядом яких можна оцінити чутливість сенсорного елементу.

Вольт-амперні характеристики нанорозмірного та ниткоподібного SnO_2 , записані в повітряному середовищі в діапазоні значень початкової напруги $5 \div 30$ В за температур 323, 373 та 423 К, представлені на рисунку 5.1.

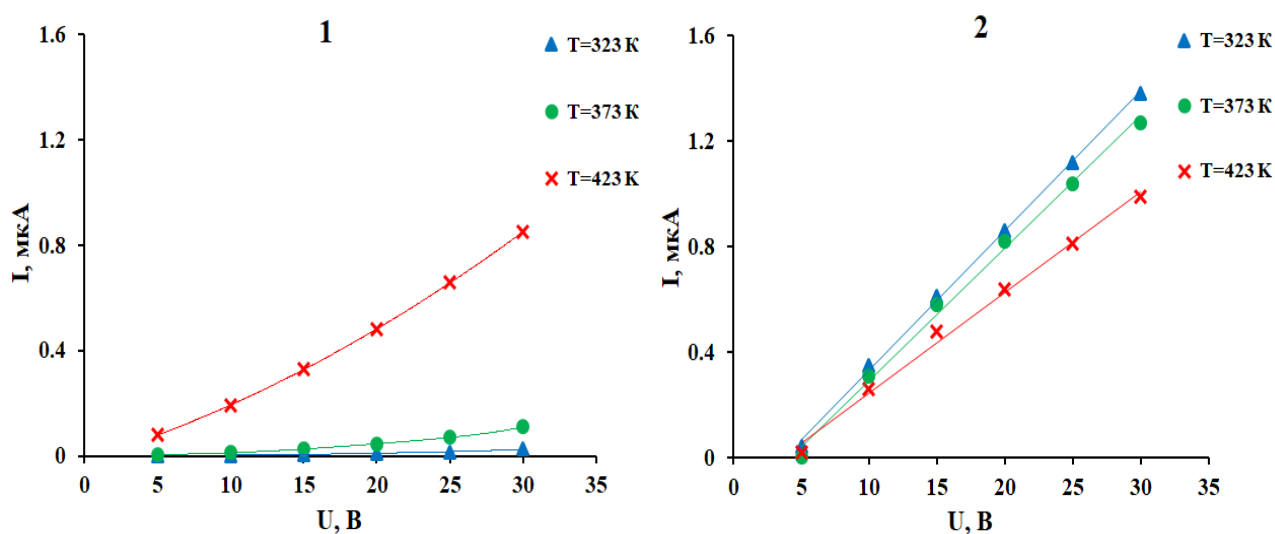


Рис. 5.1 ВАХ зразків стануму (IV) оксиду: 1 – нанорозмірний (0DSnO_2); 2 – ниткоподібний (1DSnO_2) [180]

З рисунку 5.1 слідує, що вольт-амперні залежності нанорозмірного та ниткоподібного стануму (IV) оксиду мають різний характер. Для нанорозмірного SnO_2 при всіх значеннях температури спостерігаються неомічні залежності. В той час, як ниткоподібний SnO_2 характеризується омічними (лінійними) вольт-

амперними кривими. Виявлені експериментальні залежності пояснюються нами відмінностями у морфології 0D та 1D структур стануму (IV) оксиду і різницею в контактному опорі [192], який залежить від кількості контактів між частинками. У випадку нанорозмірних частинок кількість контактів більша, отже більшим є і число енергетичних бар'єрів (Рис. 5.2,а). Ниткоподібні структури володіють більш досконалою структурою та більшим лінійним розміром, що забезпечує меншу кількість енергетичних бар'єрів (Рис. 5.2,б).

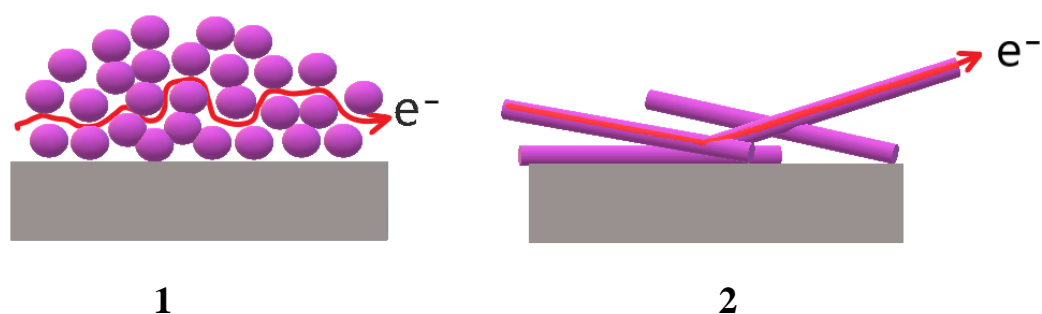


Рис. 5.2 Рух електрону в наноструктурах стануму (IV) оксиду: 1 – нанорозмірний ($0D\text{SnO}_2$); 2 – ниткоподібний ($1D\text{SnO}_2$)

Відомо, що омічна поведінка вольт-амперних характеристик є дуже важливою для сенсорних властивостей матеріалу, оскільки чутливість сенсорного елементу є максимальною для омічних напівпровідників [95]. Отже, виходячи з цього, ниткоподібний SnO_2 є більш перспективним для використання в газових сенсорах.

Розраховані з одержаних даних величини опору при різних значеннях напруги представлені на рисунку 5.3.

Приведені на рисунку 5.3 експериментальні дані свідчать, що нанорозмірний та ниткоподібний зразки стануму (IV) оксиду відрізняються за величиною електричного опору, причому для зразку $1D\text{SnO}_2$ за всіх температур значення опору знаходяться в діапазоні $13\div 28$ МОм. В той час як електричний опір зразку $0D\text{SnO}_2$ зменшується від 10^2 МОм до 10 МОм з підвищенням температури від 303 до 463 К і за 423 К наближається за значеннями до ниткоподібного SnO_2 .

Крім того, наноструктури SnO_2 різняться також характером температурних залежностей опору. Для нанорозмірного SnO_2 значення опору зменшується з підвищенням температури, що характерно для напівпровідникових матеріалів, а температурні залежності електричного опору ниткоподібного SnO_2 проходять через максимум. При цьому найвищі значення електричного опору ниткоподібного зразку 1DSnO_2 спостерігаються за температури $373\div 423\text{ K}$.

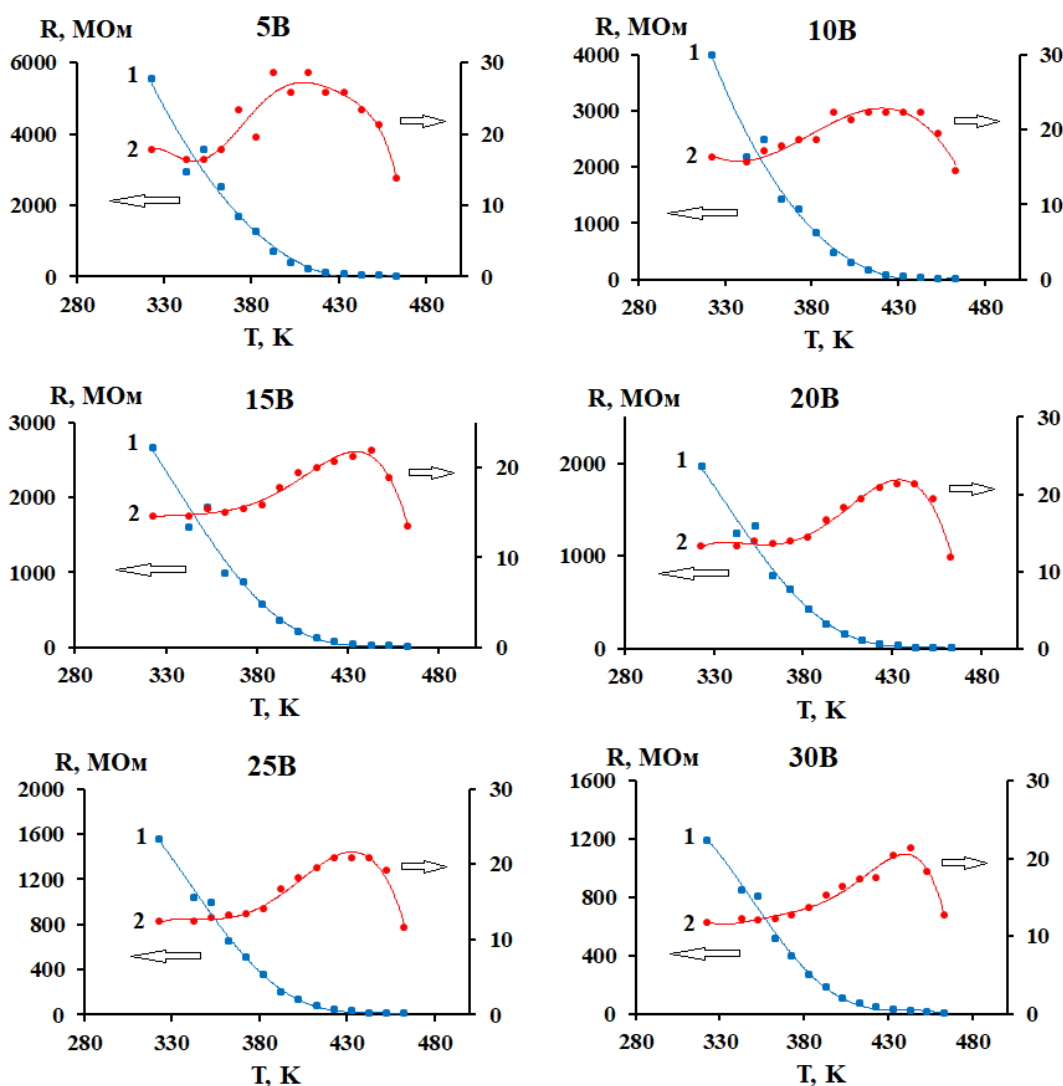


Рис. 5.3 Залежність електричного опору від температури зразків стануму (IV) оксиду: 1 – 0DSnO_2 ; 2 – 1DSnO_2

Як відомо, для провідникових матеріалів значення електричного опору зростають з підвищенням температури, а наявність екстремуму вказує на

можливу зміну типу провідності в матеріалі. Тому можна припустити про перехід провідникових властивостей зразку $1\text{D}\text{SnO}_2$ до напівпровідникових. Така зміна провідності матеріалу може бути спричинена зменшенням кількості електронів внаслідок їх взаємодії з хемосорбованим киснем за підвищених температур (п. 1.4).

5.2 Електричні характеристики порошків нанорозмірного стануму (IV) оксиду

На рисунку 5.4 представлені ВАХ чистого та модифікованих зразків нанорозмірного SnO_2 , зняті в середовищі повітря, в діапазоні значень початкової напруги $5\div 30$ В за температури 323, 373 та 423 К [191].

Згідно рисунку 5.4, практично для всіх досліджуваних зразків вольт-амперні характеристики у всьому інтервалі прикладених напруг є неомічними. Виключення становлять ВАХ для зразків $0\text{D}7\text{AgSnO}_2$ та $0\text{D}10\text{AgSnO}_2$ за температури 423 К.

Величини опору за температури 323, 373 та 423 К при різних значеннях напруги, розраховані із одержаних, даних представлені в таблиці 5.1.

З представлених в таблиці 5.1 даних видно, що з підвищенням температури значення електричного опору для всіх зразків зменшується. При цьому зі збільшенням величини початкової напруги спостерігається зниження абсолютних значень опору. Модифікування нанорозмірного стануму (IV) оксиду аргентумом в кількості 2 та 5 мас.% призводить до збільшення електричного опору. Подальше збільшення відсотку модифікатора викликає різке зменшення величини опору. При цьому, як впливає з рисунку 5.3, внесення відсотку аргентуму в кількості більше 5% спричинює зміну характеру вольт-амперних кривих, що, як і у випадку зростання температури, може бути пояснено зміною типу провідності матеріалу від напівпровідника до провідника.

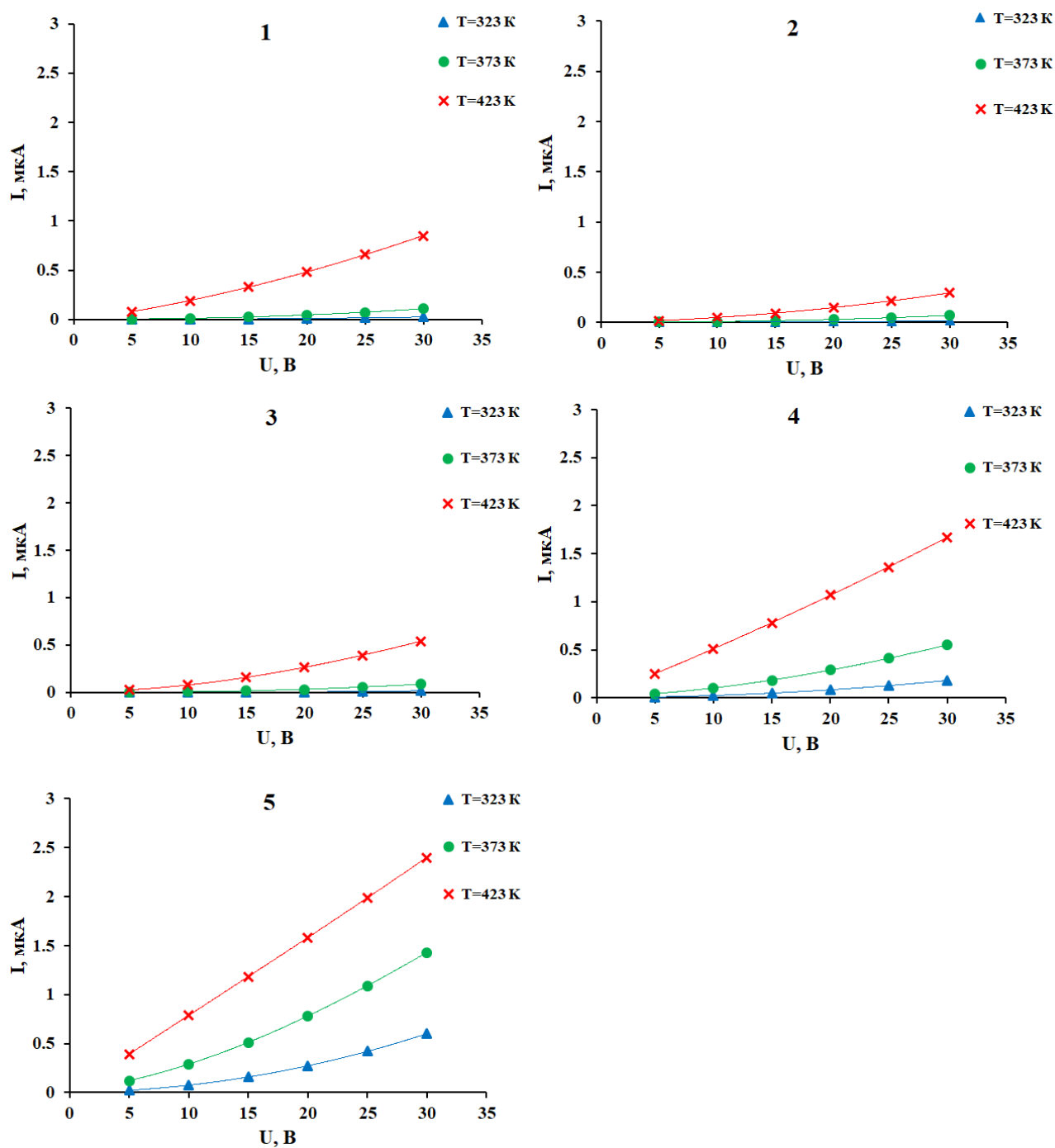


Рис. 5.4 ВАХ зразків нанорозмірного стануму (IV) оксиду: 1 – 0DSnO_2 ; 2 – $0\text{D}_2\text{AgSnO}_2$; 3 – $0\text{D}_5\text{AgSnO}_2$; 4 – $0\text{D}_7\text{AgSnO}_2$; 5 – $0\text{D}_{10}\text{AgSnO}_2$

**Значення електричного опору (МОм) немодифікованого і
модифікованих зразків нанорозмірного SnO₂**

Зразок \ U, В	5	10	15	20	25	30
T=323 K						
0DSnO ₂	5545,6	3990,0	2668,6	1970,2	1552,5	1190,0
0D2AgSnO ₂	12490,0	7132,9	4677,5	3215,8	2393,9	1853,4
0D5AgSnO ₂	49990,0	14275,7	7490,0	4990,0	2767,8	1865,0
0D7AgSnO ₂	615,0	406,7	296,1	233,9	186,9	156,7
0D10AgSnO ₂	217,3	128,9	83,8	64,1	49,5	40,0
T=373 K						
0DSnO ₂	1240,0	823,3	566,9	424,8	347,1	262,7
0D2AgSnO ₂	1990,0	1240,0	872,4	679,7	521,9	424,8
0D5AgSnO ₂	2767,8	1656,7	927,5	615,0	436,4	338,8
0D7AgSnO ₂	109,1	85,2	73,3	59,0	50,9	45,6
0D10AgSnO ₂	31,7	24,5	19,4	15,6	12,9	11,0
T=423 K						
0DSnO ₂	52,5	42,6	35,5	31,7	27,9	25,3
0D2AgSnO ₂	284,1	194,1	153,0	126,0	106,3	92,0
0D5AgSnO ₂	182,3	119,9	85,5	66,0	53,8	45,6
0D7AgSnO ₂	10,0	9,6	9,2	8,7	8,4	8,0
0D10AgSnO ₂	2,8	2,7	2,7	2,7	2,6	2,5

5.3 Електричні характеристики 1D SnO₂

На рисунку 5.5 представлені ВАХ чистого та модифікованих зразків ниткоподібного SnO₂, зняті в середовищі повітря, в діапазоні значень початкової напруги 5÷30 В за температур 323, 373 та 423 К. Згідно представлених графіків, для всіх 1D зразків стануму (IV) оксиду вольт-амперні характеристики є омічними.

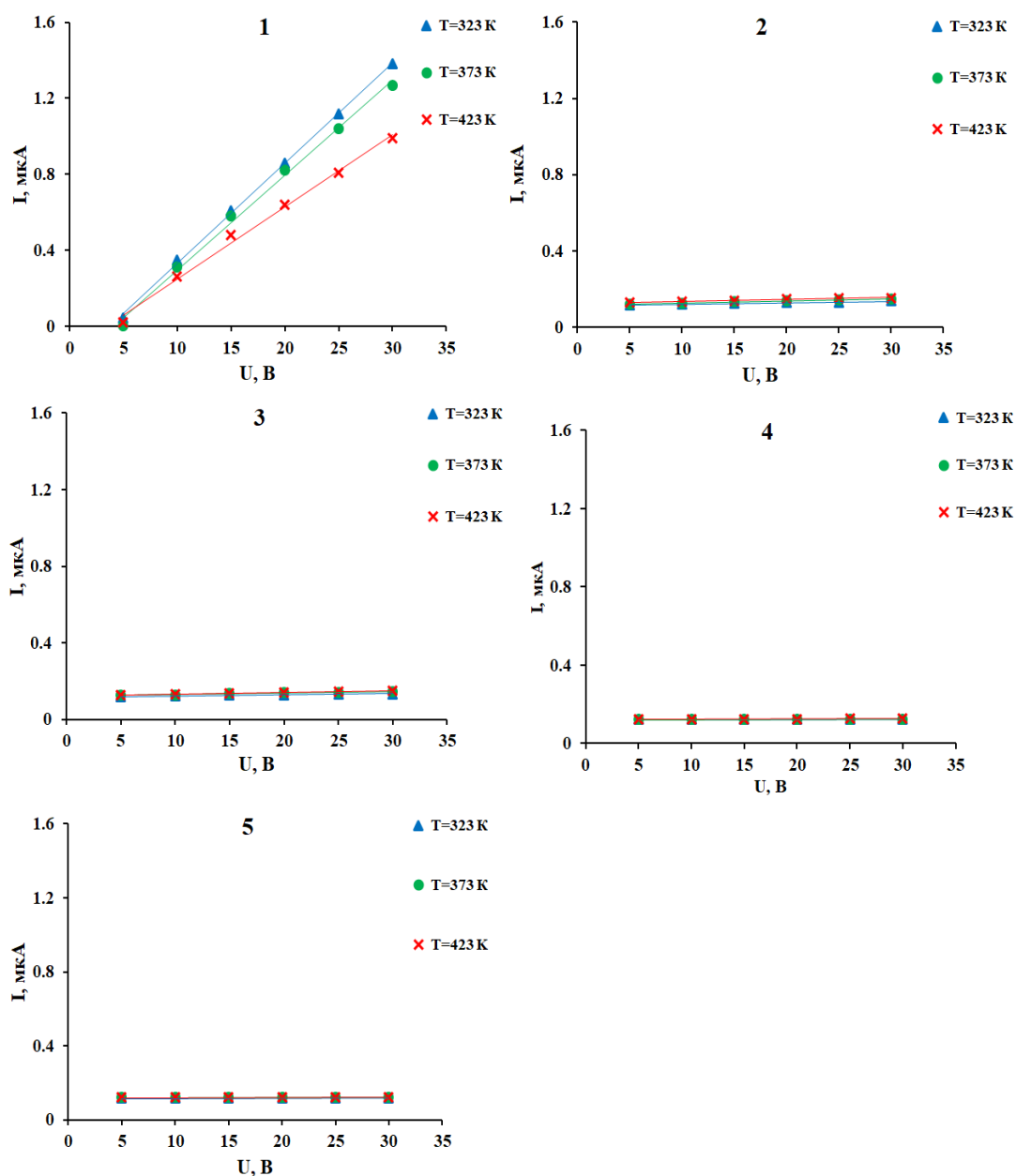


Рис. 5.5 ВАХ зразків ниткоподібного стануму (IV) оксиду: 1 – 1DSnO₂; 2 – 1D2AgSnO₂; 3 – 1D5AgSnO₂; 4 – 1D7AgSnO₂; 5 – 1D10AgSnO₂

Величини опору за температур 323, 373 та 423 K при різних значеннях напруги, розраховані із одержаних даних, наведені в таблиці 5.2. З представлених в таблиці даних видно, що зразки ниткоподібного стануму (IV) оксиду характеризуються значно меншими значеннями електричного опору. Як і у випадку нанорозмірного стануму (IV) оксиду, абсолютні значення електричного опору знижуються зі збільшенням величини прикладеної напруги. Проте, на відміну від 0D зразків SnO₂, електричний опір немодифікованого зразку 1DSnO₂

зростає з підвищенням температури. Для всіх модифікованих зразків ниткоподібного SnO_2 температура практично не впливає на значення електричного опору, як власне, і відсоток внесеного модифікатора.

Таблиці 5.2

Значення електричного опору (МОм) немодифікованого і модифікованих зразків ниткоподібного SnO_2

Зразок \ U,B	5	10	15	20	25	30
T=323 K						
1D SnO_2	17,8	16,3	14,6	13,3	12,3	11,7
1D2Ag SnO_2	31,3	72,0	109,8	146,5	180,0	207,4
1D5Ag SnO_2	32,9	71,1	108,8	146,1	181,7	214,9
1D7Ag SnO_2	30,6	71,5	111,6	151,9	192,8	233,1
1D10Ag SnO_2	31,9	73,9	115,5	157,2	199,6	241,5
T=373 K						
1D SnO_2	19,4	18,6	15,9	14,4	14,0	13,6
1D2Ag SnO_2	30,6	68,7	102,4	132,9	161,2	191,3
1D5Ag SnO_2	29,4	68,1	101,1	133,9	165,6	197,9
1D7Ag SnO_2	30,7	71,3	111,2	151,3	191,9	231,9
1D10Ag SnO_2	31,3	73,4	113,4	153,9	194,9	236,1
T=423 K						
1D SnO_2	25,7	22,3	21,3	21,2	20,9	20,3
1D2Ag SnO_2	29,0	64,1	97,1	126,2	155,7	183,6
1D5Ag SnO_2	29,3	66,9	99,7	130,8	162,3	192,8
1D7Ag SnO_2	30,2	70,0	110,0	149,4	188,4	226,2
1D10Ag SnO_2	31,1	72,0	112,1	152,5	193,1	233,3

5.4 Чутливість 0D SnO_2

Виявлення чутливості зразків SnO_2 реалізовувалось побудовою ВАХ нанорозмірних порошків, що отримані з досліджень на повітрі та в атмосфері ацетону (1000 ppm) в діапазоні температур 323÷423 К.

При детектуванні ацетону, згідно літературних даних, має місце наступна сумарна хімічна реакція на поверхні стануму (IV) оксиду, в результаті якої і відбувається збільшення (зменшення) величини електричного опору чутливого шару [193, 194]:



На рисунках 5.6-5.8 зображені вольт-амперні характеристики за значень температур 323, 373 та 423 K.

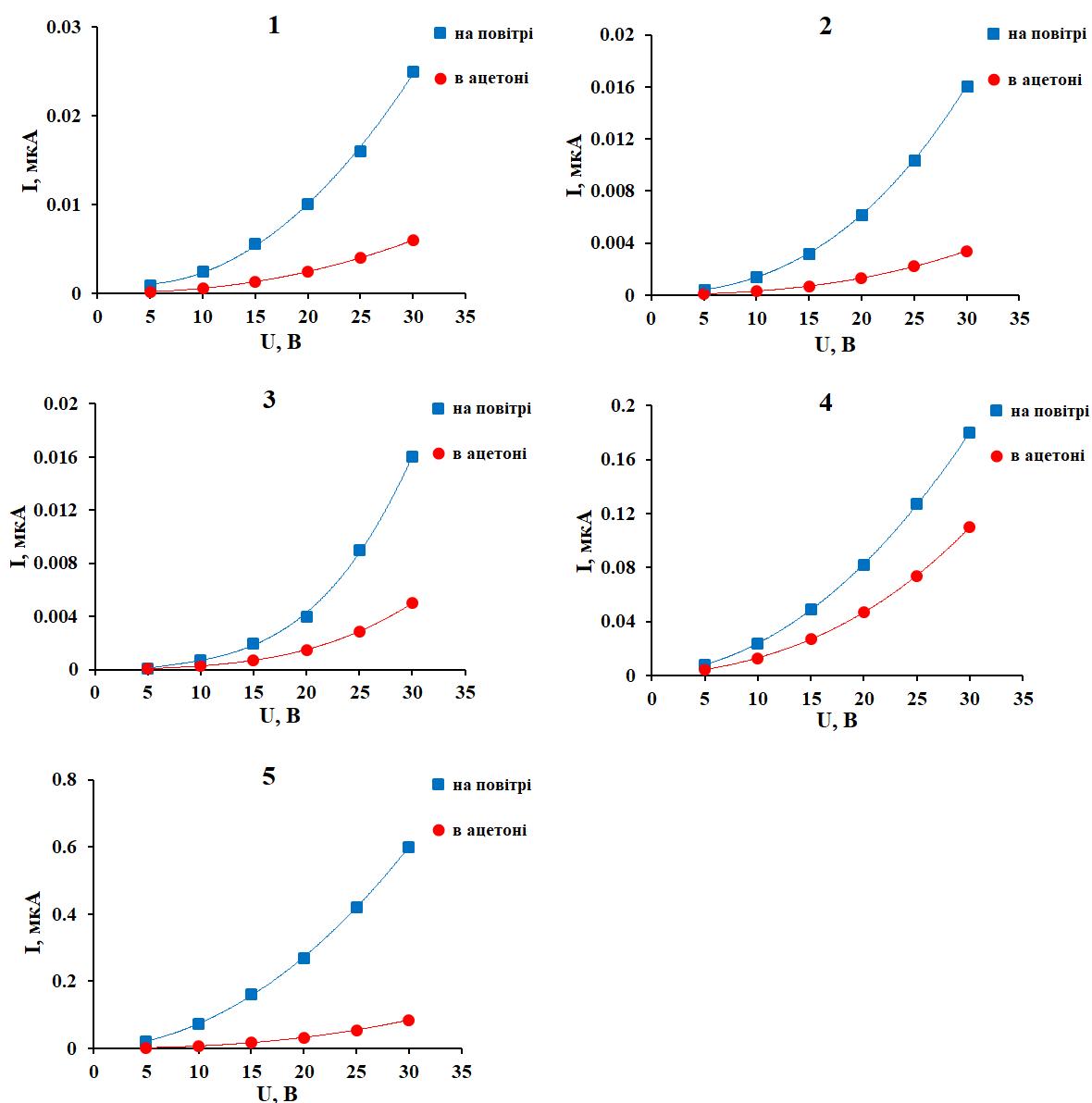


Рис. 5.6 ВАХ зразків нанорозмірного стануму (IV) оксиду на повітрі та в атмосфері ацетону за температури 323 K: 1 – 0DSnO₂; 2 – 0D2AgSnO₂; 3 – 0D5AgSnO₂; 4 – 0D7AgSnO₂; 5 – 0D10AgSnO₂

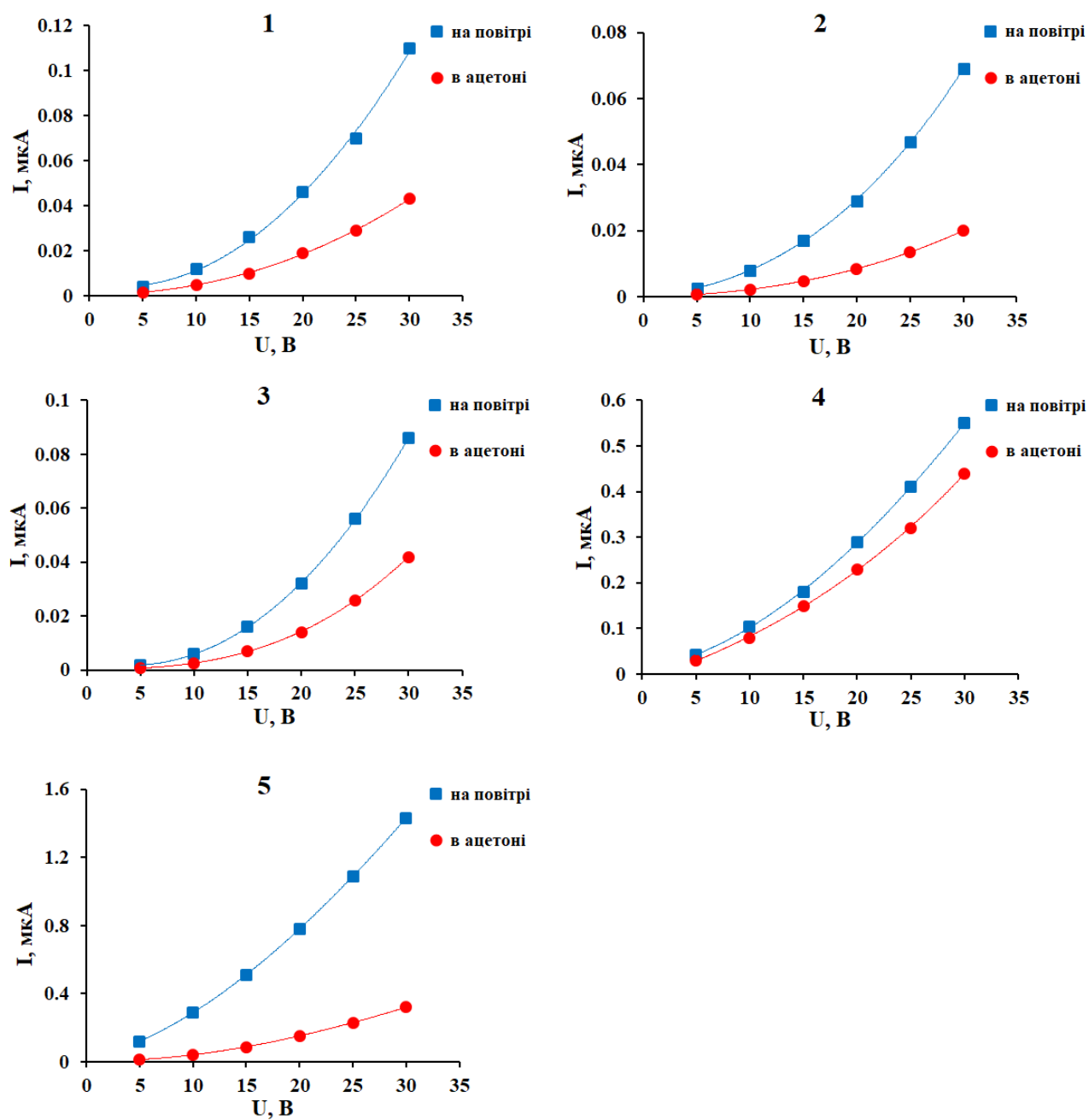


Рис. 5.7 ВАХ зразків нанорозмірного стануму (IV) оксиду на повітрі та в атмосфері ацетону за температури 373 К: 1 – 0DSnO₂; 2 – 0D2AgSnO₂; 3 – 0D5AgSnO₂; 4 – 0D7AgSnO₂; 5 – 0D10AgSnO₂

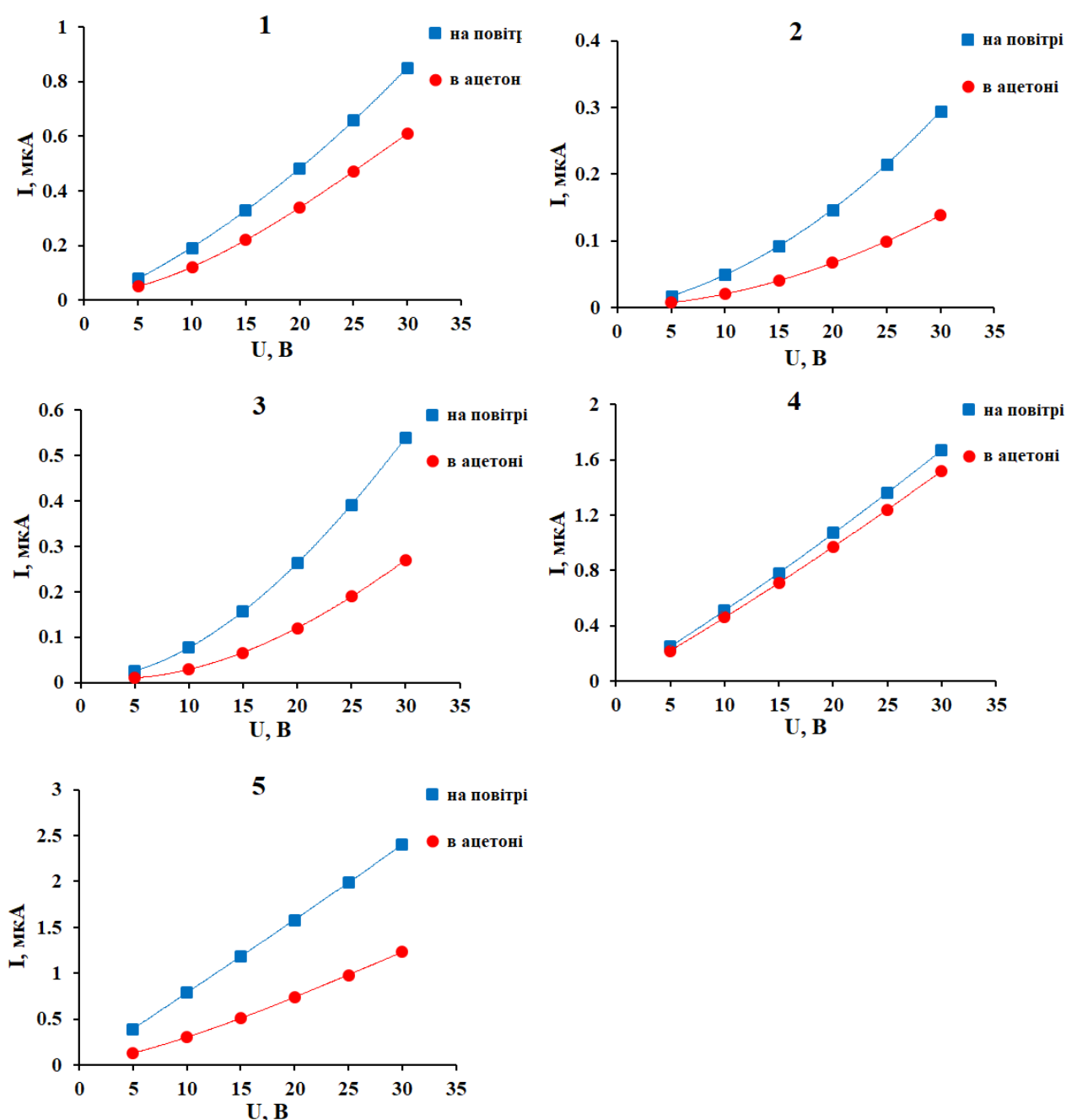


Рис. 5.8 ВАХ зразків нанорозмірного стануму (IV) оксиду на повітрі та в атмосфері ацетону за температури 423 К: 1 – 0DSnO₂; 2 – 0D2AgSnO₂; 3 – 0D5AgSnO₂; 4 – 0D7AgSnO₂; 5 – 0D10AgSnO₂

З наведених графіків видно, що при всіх значеннях температур вольт-амперні залежності аналогічні і різняться лише величиною струму через чутливий елемент та значенням сенсорного відгуку.

Величини опору при напругах 5, 15 та 30 В, розраховані із одержаних даних, представлені на рисунках 5.9-5.11. Для всіх значень напруги криві

температурних залежностей електричного опору є однотипними і відрізняються лише величиною опору. При цьому всі зразки характеризуються зменшенням опору зі збільшенням початкової напруги.

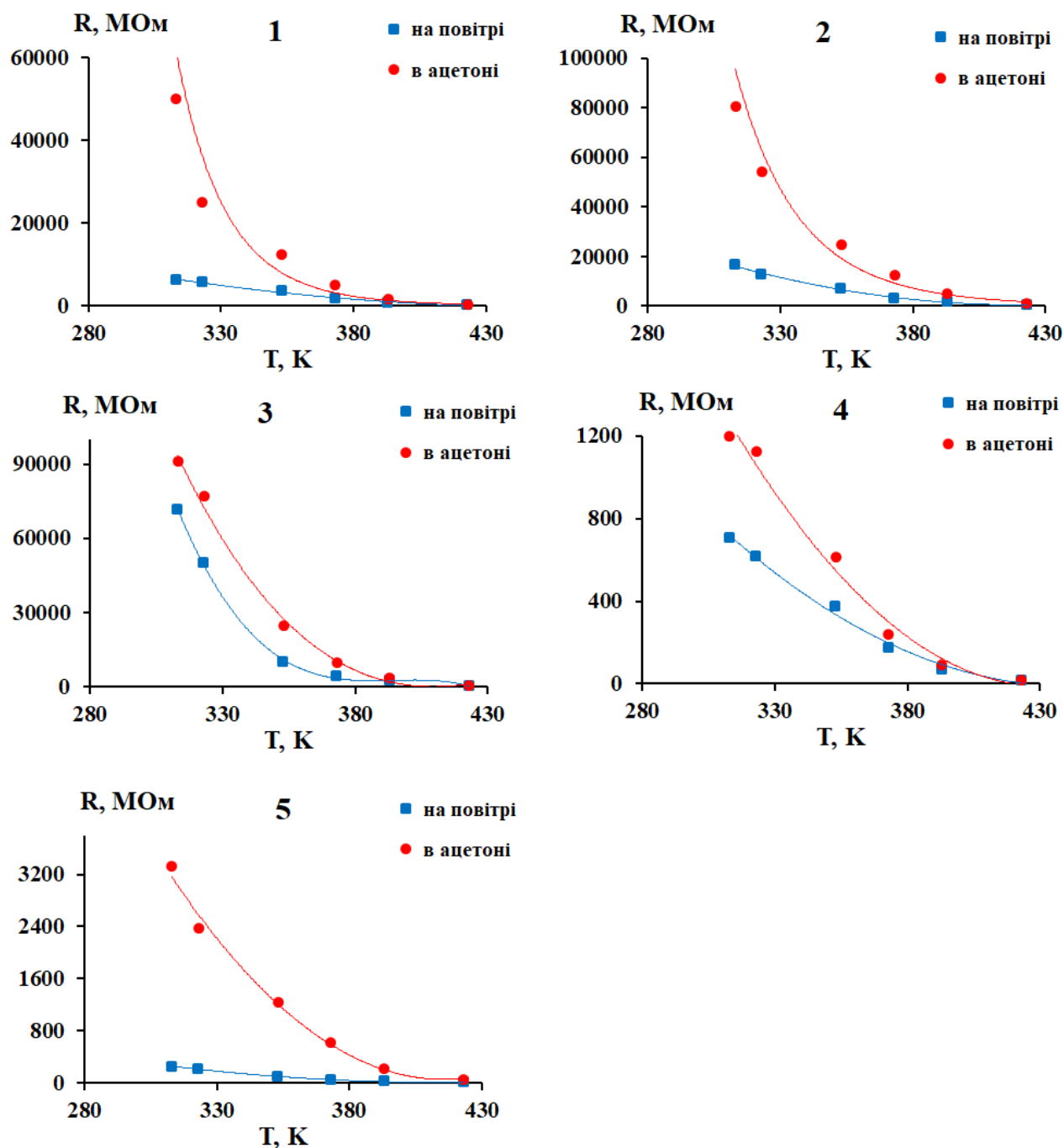


Рис. 5.9 Залежність електричного опору від температури зразків нанорозмірного стануму (IV) оксиду на повітрі та в атмосфері ацетону при 5 В: 1 – 0DSnO_2 ; 2 – $0\text{D}_2\text{AgSnO}_2$; 3 – $0\text{D}_5\text{AgSnO}_2$; 4 – $0\text{D}_7\text{AgSnO}_2$; 5 – $0\text{D}_{10}\text{AgSnO}_2$

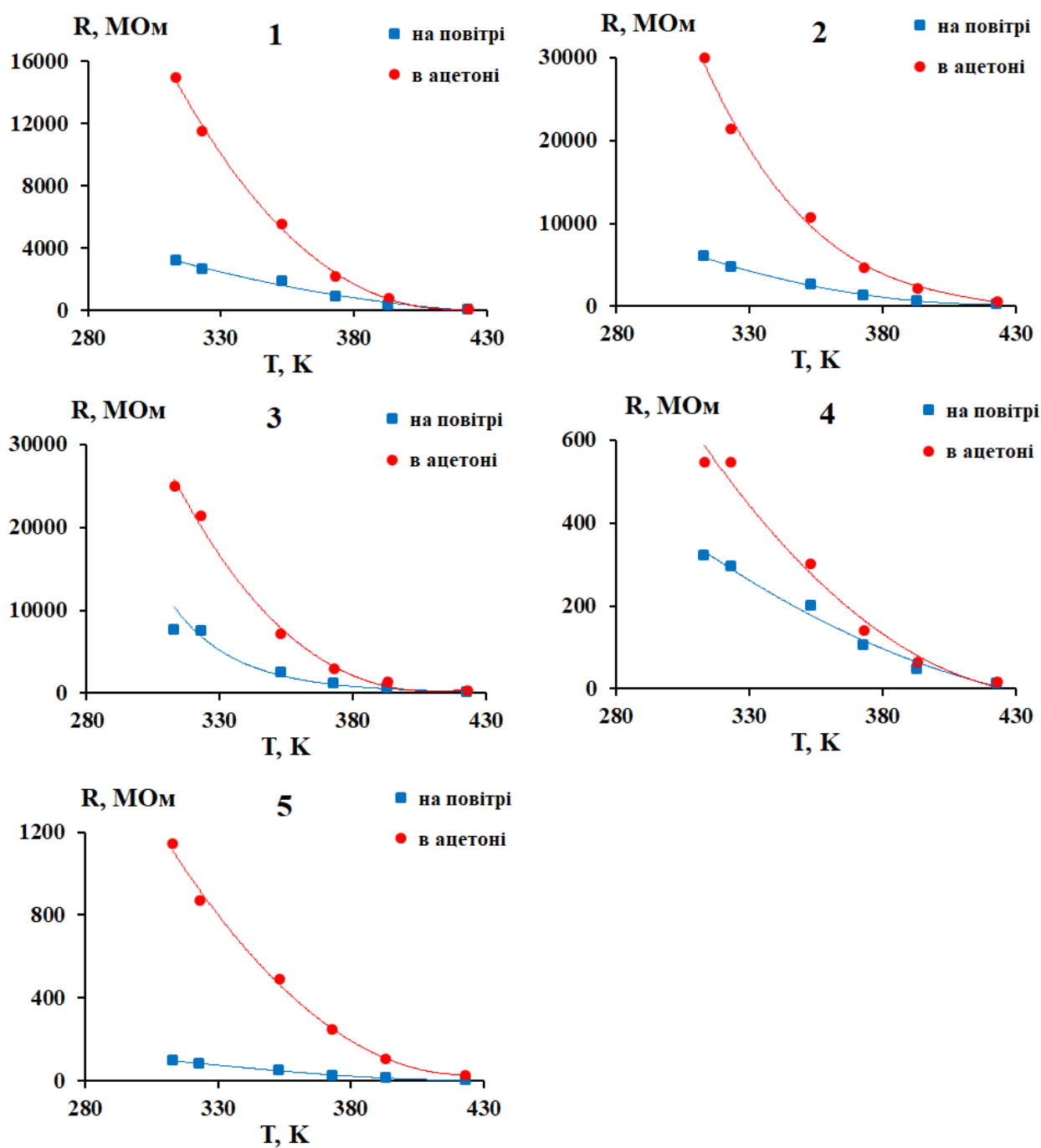


Рис. 5.10 – Залежність електричного опору від температури зразків нанорозмірного стануму (IV) оксиду на повітрі та в атмосфері ацетону при 15 В: 1 – $0DSnO_2$; 2 – $0D_2AgSnO_2$; 3 – $0D_5AgSnO_2$; 4 – $0D_7AgSnO_2$; 5 – $0D_{10}AgSnO_2$

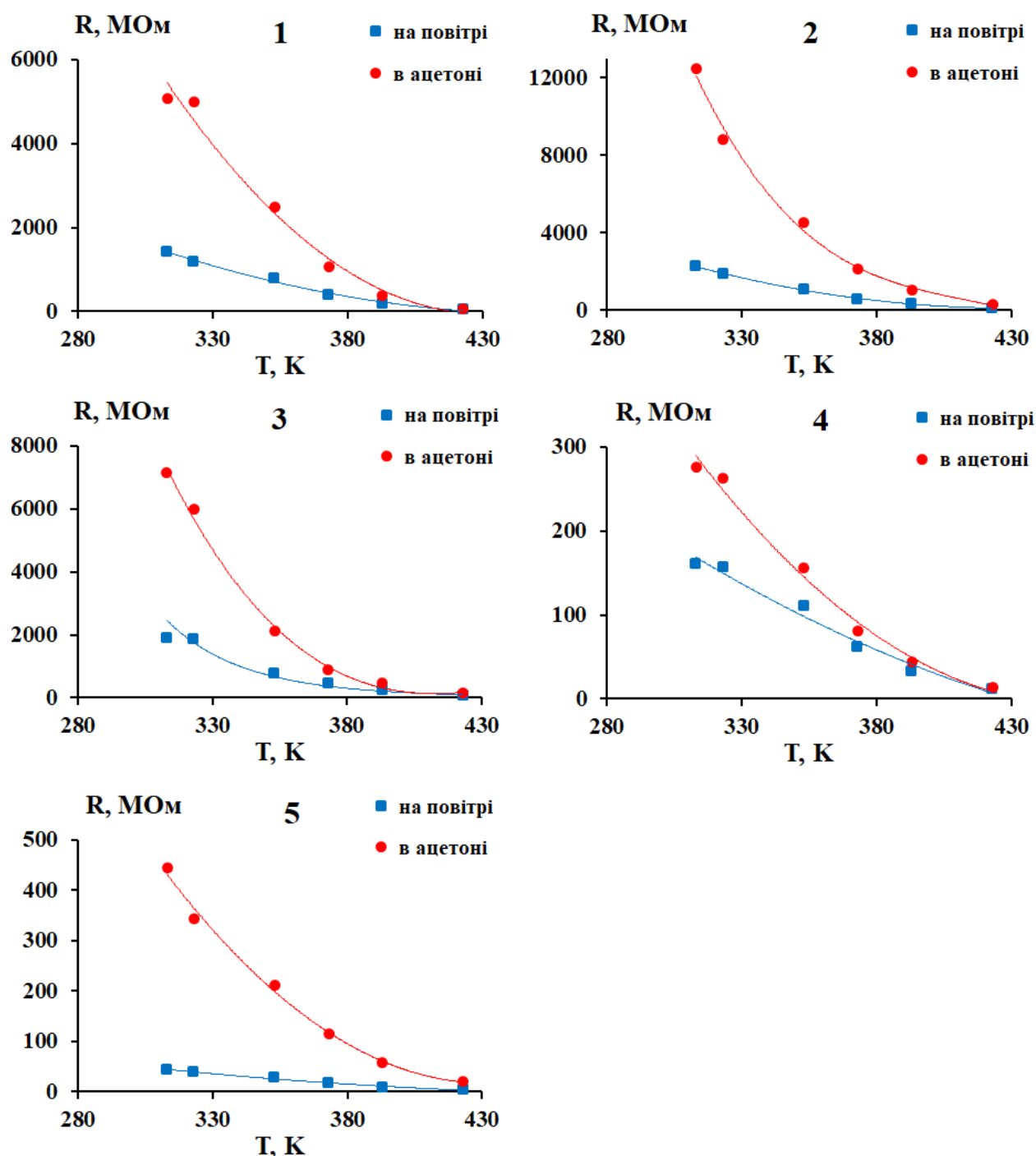


Рис. 5.11 – Залежність електричного опору від температури зразків нанорозмірного стануму (IV) оксиду на повітрі та в атмосфері ацетону при 30 В: 1 – 0DSnO_2 ; 2 – $0\text{D}_2\text{AgSnO}_2$; 3 – $0\text{D}_5\text{AgSnO}_2$; 4 – $0\text{D}_7\text{AgSnO}_2$; 5 – $0\text{D}_{10}\text{AgSnO}_2$

Як відомо, чутливість (відгук сенсора) може бути виражена безрозмірним коефіцієнтом чутливості S , який визначається як відношення опору сенсорного елемента в атмосфері цільового газу до опору його на повітрі (формула (1.1), [57]).

Тому, для значень температур 323, 373 та 423 К при 5, 15 та 30 В була розрахована чутливість зразків стануму (IV) оксиду до ацетону (таблиця 5.3).

Таблиця 5.3

Значення чутливості (од.) немодифікованого і модифікованих зразків нанорозмірного SnO₂

Зразок \ U,B	5	15	30
T=323 K			
0DSnO ₂	5	4	4
0D2AgSnO ₂	4	5	5
0D5AgSnO ₂	2	3	3
0D7AgSnO ₂	2	2	2
0D10AgSnO ₂	11	10	9
T=373 K			
0DSnO ₂	2	2	2
0D2AgSnO ₂	3	4	3
0D5AgSnO ₂	2	2	2
0D7AgSnO ₂	1	1	1
0D10AgSnO ₂	11	8	6
T=423 K			
0DSnO ₂	1	2	2
0D2AgSnO ₂	2	2	2
0D5AgSnO ₂	3	3	2
0D7AgSnO ₂	1	1	1
0D10AgSnO ₂	10	7	6

Як видно з представлених в таблиці 5.3 даних, практично для всіх зразків підвищення температури призводить до незначного зменшення сенсорного відгуку, що може бути пов'язано з погіршенням сорбції ацетону.

При вмісті аргентуму 0, 2, 5 та 7 % мас. значення чутливості майже не відрізняються і знаходяться в діапазоні 1÷5. Значно вищою чутливістю володіє зразок, модифікований аргентумом в кількості 10% мас. Для нього значення коефіцієнта чутливості становить 6÷11.

5.5 Чутливість ниткоподібного стануму (IV) оксиду

На рисунках 5.12-5.14 представлені вольт-амперні характеристики чистого та модифікованих зразків ниткоподібного стануму (IV) оксиду за значень температур 323, 373 та 423 К.

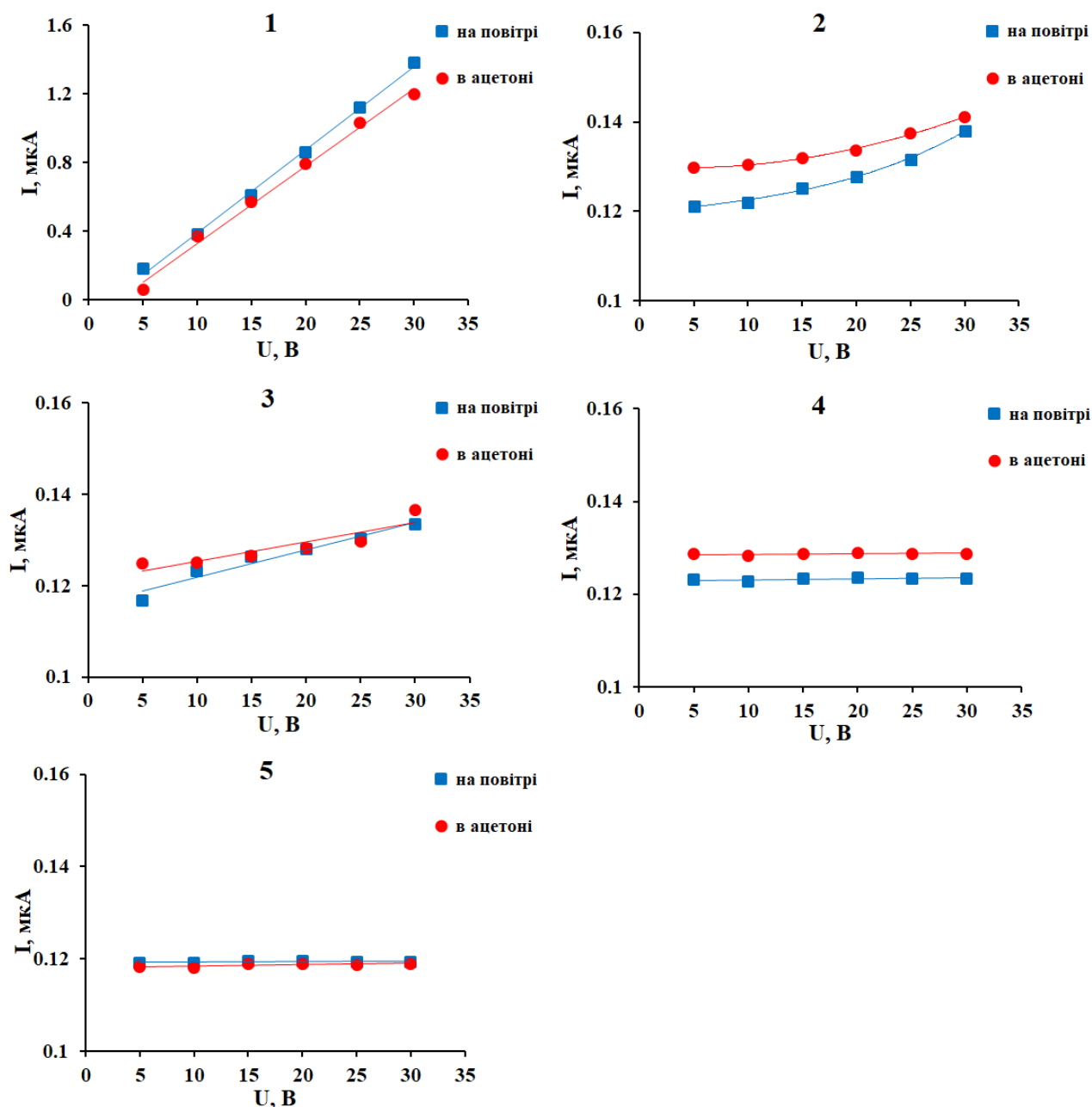


Рис. 5.12 ВАХ зразків ниткоподібного стануму (IV) оксиду на повітрі та в атмосфері ацетону за температури 323 К: 1 – 1DSnO₂; 2 – 1D2AgSnO₂; 3 – 1D5AgSnO₂; 4 – 1D7AgSnO₂; 5 – 1D10AgSnO₂

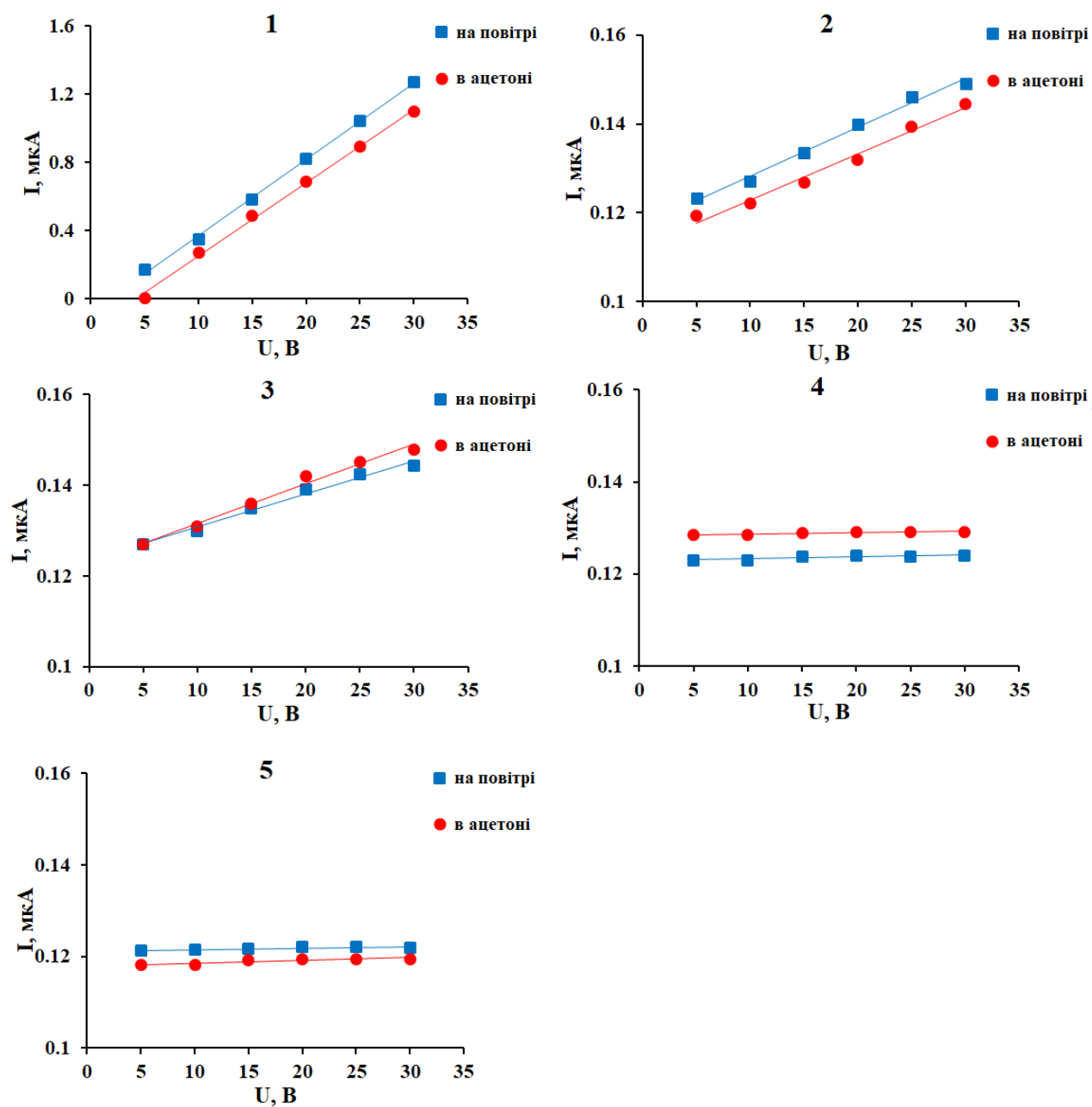


Рис. 5.13 – ВАХ зразків ниткоподібного стану (IV) оксиду на повітрі та в атмосфері ацетону за температури 373 К: 1 – 1DSnO₂; 2 – 1D2AgSnO₂; 3 – 1D5AgSnO₂; 4 – 1D7AgSnO₂; 5 – 1D10AgSnO₂

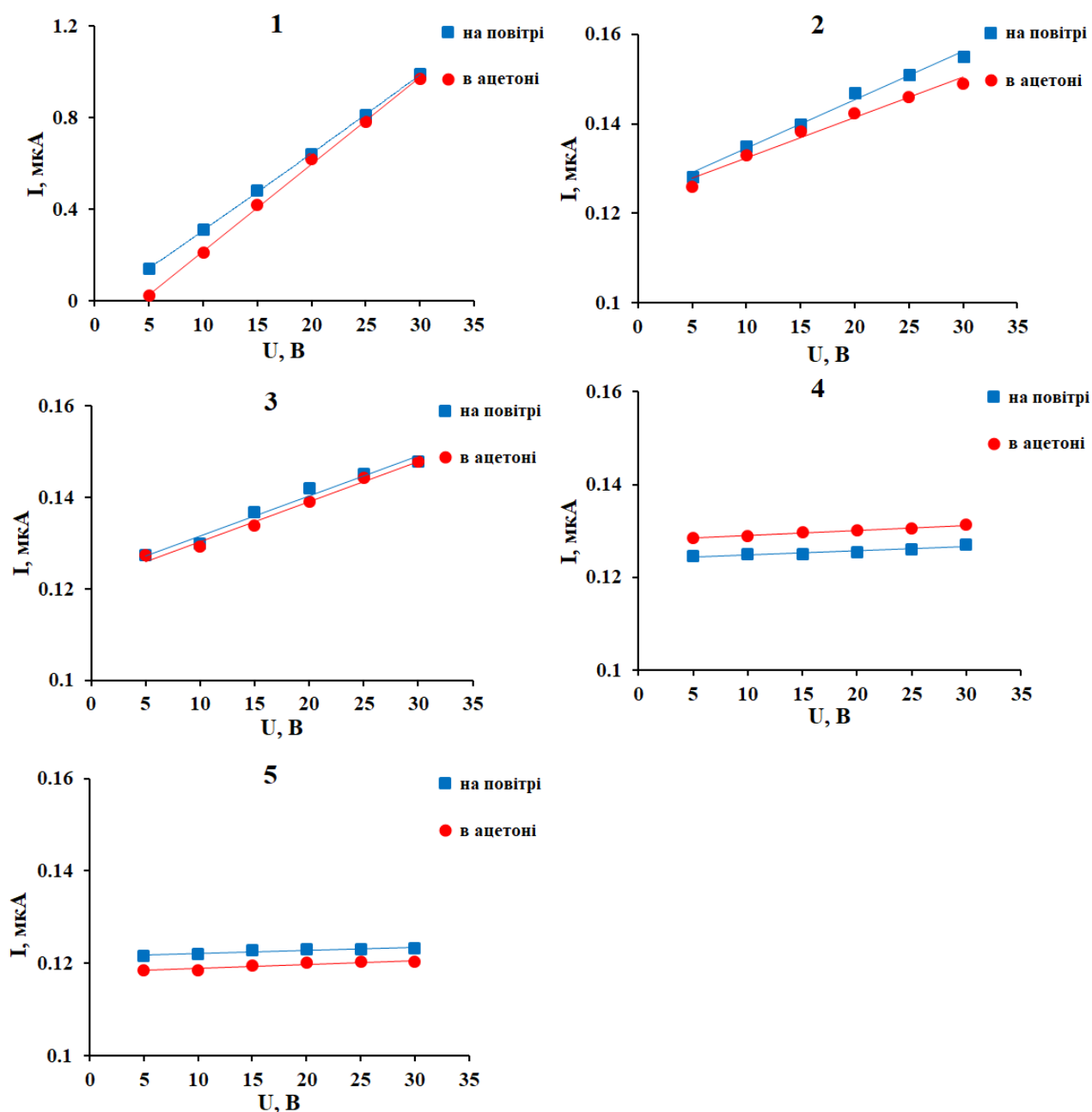


Рис. 5.14 – ВАХ зразків ниткоподібного стануму (IV) оксиду на повітрі та в атмосфері ацетону за температури 423 К: 1 – 1DSnO₂; 2 – 1D2AgSnO₂; 3 – 1D5AgSnO₂; 4 – 1D7AgSnO₂; 5 – 1D10AgSnO₂

Як видно з представлених графіків, вольт-амперні характеристики мають однотипний характер. При цьому величина струму через чутливий елемент змінюється лише для зразку 1DSnO₂. Для всіх модифікованих зразків ниткоподібного SnO₂ значення сили струму практично не залежить від температури.

Розраховані з вольт-амперних характеристик величини опору за значень напруги 5, 15 та 30 В представлені на рисунках 5.15-5.17.

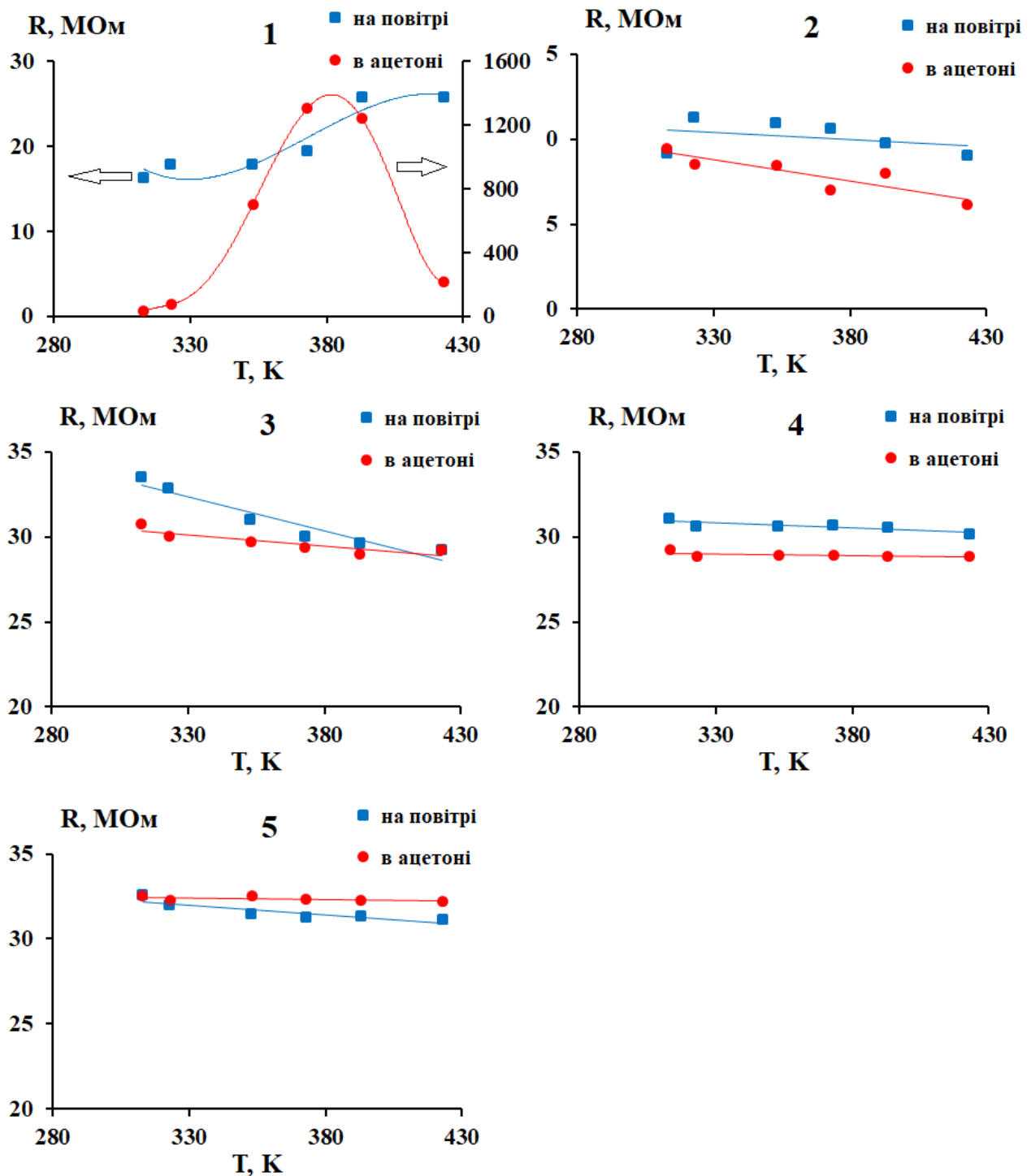


Рис. 5.15 Залежність електричного опору від температури зразків ниткоподібного стануму (IV) оксиду на повітрі та в атмосфері ацетону при 5 В: 1 – 1DSnO₂; 2 – 1D₂AgSnO₂; 3 – 1D₅AgSnO₂; 4 – 1D₇AgSnO₂; 5 – 1D₁₀AgSnO₂

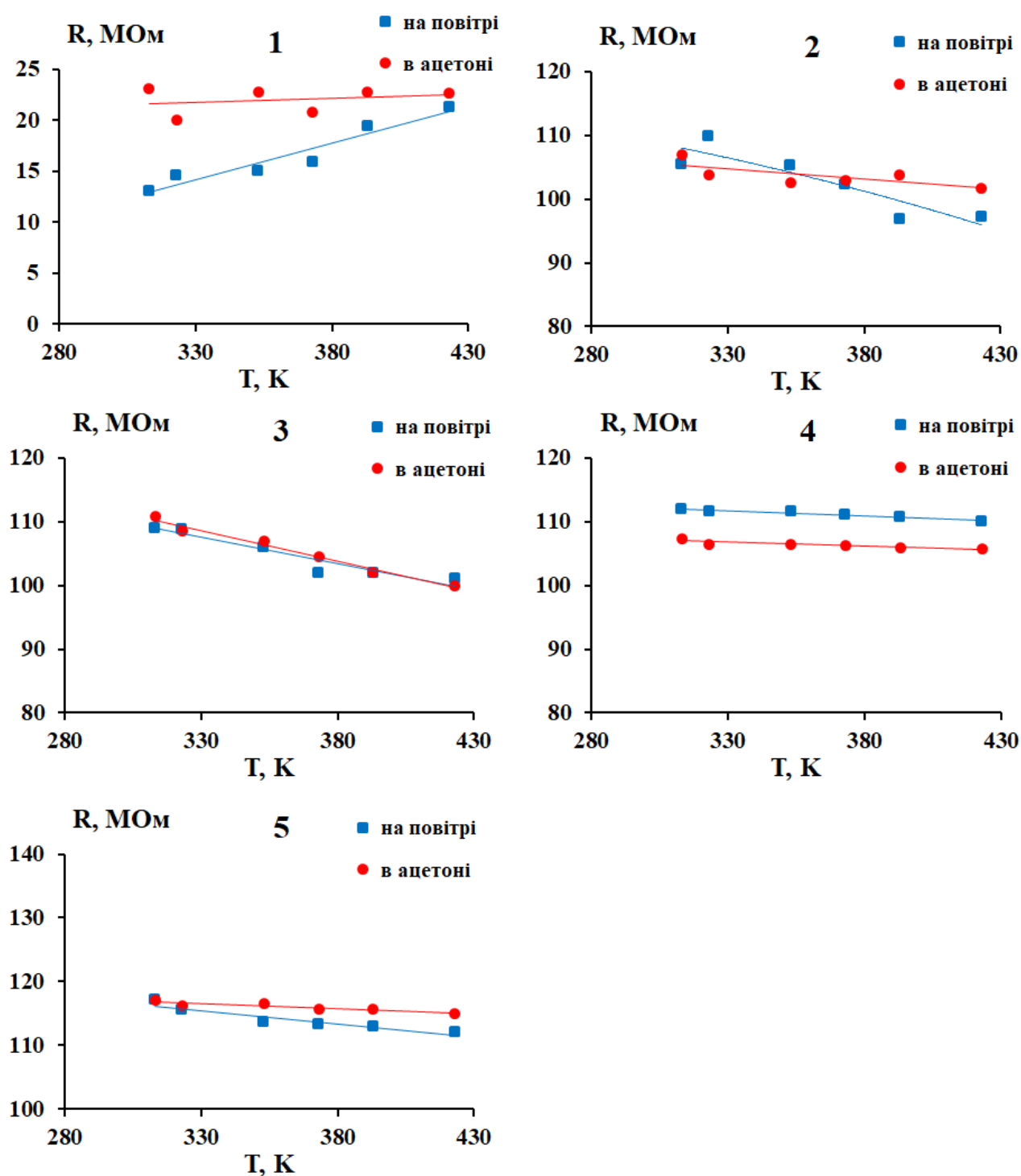


Рис. 5.16 Залежність електричного опору від температури зразків ниткоподібного стануму (IV) оксиду на повітрі та в атмосфері ацетону при 15 В: 1 – $1D\text{SnO}_2$; 2 – $1D2\text{AgSnO}_2$; 3 – $1D5\text{AgSnO}_2$; 4 – $1D7\text{AgSnO}_2$; 5 – $1D10\text{AgSnO}_2$

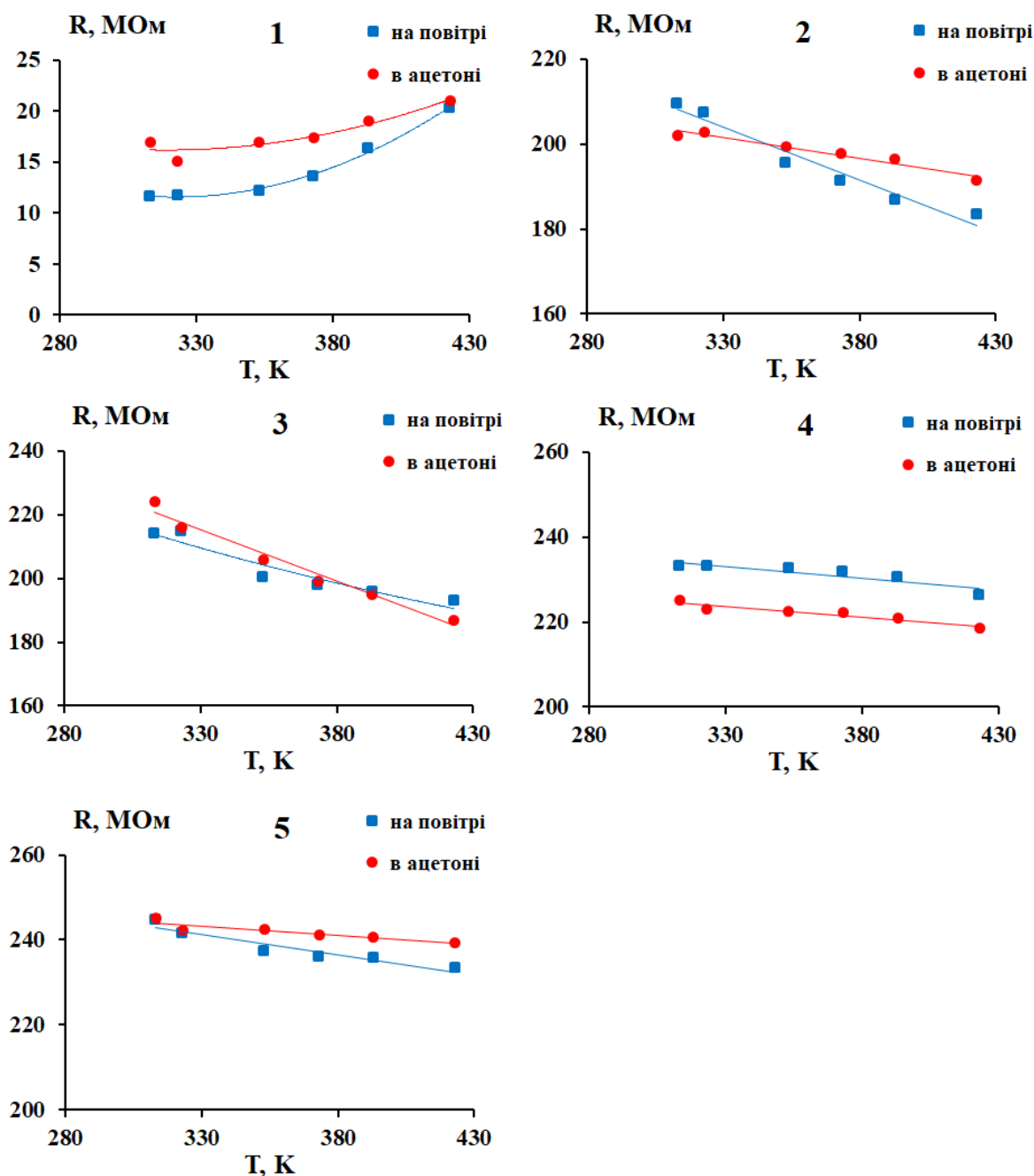


Рис. 5.17 – Залежність електричного опору від температури зразків ниткоподібного стануму (IV) оксиду на повітрі та в атмосфері ацетону при 30 В: 1 – 1DSnO₂; 2 – 1D2AgSnO₂; 3 – 1D5AgSnO₂; 4 – 1D7AgSnO₂; 5 – 1D10AgSnO₂

За всіх значень напруги температурні залежності електричного опору є аналогічними. Проте їх характер є різним для немодифікованого та модифікованих зразків ниткоподібного SnO₂. Для зразку 1DSnO₂ абсолютні значення опору незначно зменшуються зі збільшенням початкової напруги. В той час як для всіх допованих 1D зразків спостерігається зростання електричного

опору зі зростанням напруги. При цьому відсоток модифікатора на значення опору майже не впливає.

В таблиці 5.4 представлені значення газової чутливості зразків ниткоподібного стануму (IV) оксиду для всіх значень температур при 5, 15 та 30 В.

Таблиці 5.4

Значення чутливості (од.) немодифікованого і модифікованих зразків ниткоподібного SnO₂

Зразок \ U, В	5	15	30
T=323 K			
1DSnO ₂	4	1	1
1D2AgSnO ₂	1	1	1
1D5AgSnO ₂	1	1	1
1D7AgSnO ₂	1	1	1
1D10AgSnO ₂	1	1	1
T=373 K			
1DSnO ₂	67	1	1
1D2AgSnO ₂	1	1	1
1D5AgSnO ₂	1	1	1
1D7AgSnO ₂	1	1	1
1D10AgSnO ₂	1	1	1
T=423 K			
1DSnO ₂	9	1	1
1D2AgSnO ₂	1	1	1
1D5AgSnO ₂	1	1	1
1D7AgSnO ₂	1	1	1
1D10AgSnO ₂	1	1	1

Як видно з даних таблиці 5.4, на відміну від 0D зразків, немодифікований ниткоподібний зразок стануму (IV) оксиду характеризується найвищою чутливістю та проходить через максимум, а модифікування 1D зразків SnO₂ призводить до погіршення відгуку сенсорного елементу по відношенню до ацетону. При цьому для модифікованих зразків підвищення температури не призводить до зміни відгуку чутливих шарів.

Отже, найкращий відгук до ацетону серед досліджених ниткоподібних зразків SnO_2 спостерігається для немодифікованого 1DSnO_2 .

Різний вплив аргентуму на електричні характеристики та чутливість зразків нанорозмірного та ниткоподібного стануму (IV) оксиду, на наш погляд, пов'язаний з бар'єрною провідністю даних зразків, основним параметром якої є висота бар'єрів на межі поділу наночастинок. Для немодифікованих порошків, у випадку нанорозмірного SnO_2 кількість даних бар'єрів більша, ніж для одновимірних структур SnO_2 . При допуванні 0D порошків стануму (IV) оксиду аргентум спочатку збільшує, а потім знижує висоту бар'єрів, перенесення зарядів полегшується, відповідно електропровідність зростає. За разунк одновимірної структури немодифікований 1DSnO_2 характеризується значно меншою кількістю енергетичних бар'єрів, додавання ж аргентуму призводить до їх утворення, що погіршує електропровідність.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

На підставі результатів проведених досліджень зроблені наступні висновки:

- встановлено, що для нанорозмірного стануму (IV) оксиду BAX є неомічними, проте характер кривих може змінюватись за рахунок модифікування та підвищення робочої температури; для ниткоподібного стануму (IV) оксиду за всіх значень температур BAX є омічними. Виявлені залежності пояснюються відмінностями у морфології 0D та 1D зразків SnO_2 , більш досконалою структурою ниткоподібного стануму (IV) оксиду та, як наслідок, меншою кількістю енергетичних бар'єрів на межі поділу частинок;
- доведено, що як для нанорозмірного, так і ниткоподібного SnO_2 відсутня лінійна закономірність між величиною електричного опору та відсотком внесеного модифікатора. Зі збільшенням відсотку аргентуму значення опору для модифікованих порошків 0D стануму (IV) оксиду проходить через максимум, а чутливість до ацетону – через мінімум.

При цьому найвищі значення характерні для зразку, модифікованого аргентумом у кількості 5% мас. У випадку 1D SnO₂, значення електричного опору зростає з внесенням модифікатору, а чутливість знижується, проте в обох випадках не залежить від відсотку модифікатору.

- винайдено, що серед немодифікованих порошків стануму (IV) оксиду найкращою чутливістю до ацетону володіє ниткоподібний SnO₂. Серед модифікованих порошків SnO₂ найвищий сенсорний відгук спостерігається для нанорозмірного стануму (IV) оксиду з вмістом аргентуму 10%мас. Останнє спричинено підвищенням електропровідності за рахунок зниження висоти енергетичних бар'єрів.

Таким чином, відповідно до отриманих даних, виявлено принципову можливість використання наноструктур SnO₂ як чутливих шарів газових сенсорів та на прикладі ацетону показано, що немодифіковані 1D наноструктури SnO₂ володіють більшою чутливістю в порівнянні з 0D, рівень чутливості яких є високим.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Nagirnyak S., Zhorov V., Dontsova T., Astrelin I. (2016). Electrical properties of pure and Ag-doped SnO₂ nanostructures obtained by chemical vapor deposition technique. Nano Studies, 13, 233-240 (Особистий внесок – проведення досліджень електричних характеристик немодифікованого та модифікованих аргентумом порошків SnO₂).

2. Dontsova T.A., Nagirnyak S.V., Zhorov V.V., Yasiievych Y.V. (2017). SnO₂ nanostructures: effect of processing parameters on their structural and functional properties. NanoScale Research Letters, 12:332, 1-7 (Особистий внесок – проведення синтезу нанодисперсних порошків SnO₂, аналіз даних, одержаних при визначенні їх структури і морфології, проведення досліджень електричних характеристик синтезованих порошків SnO₂).

6 ЗАПРОПОНОВАНІ ТЕХНОЛОГІЯ І СХЕМА ОДЕРЖАННЯ НАНОСТРУКТУР СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ ТА ЇЇ АПРОБАЦІЯ

6.1 Опис технологічної схеми та характеристика основного обладнання

На рисунку 6.1 наведено схему технологічного процесу одержання наноструктур стануму (IV) оксиду періодичним способом.

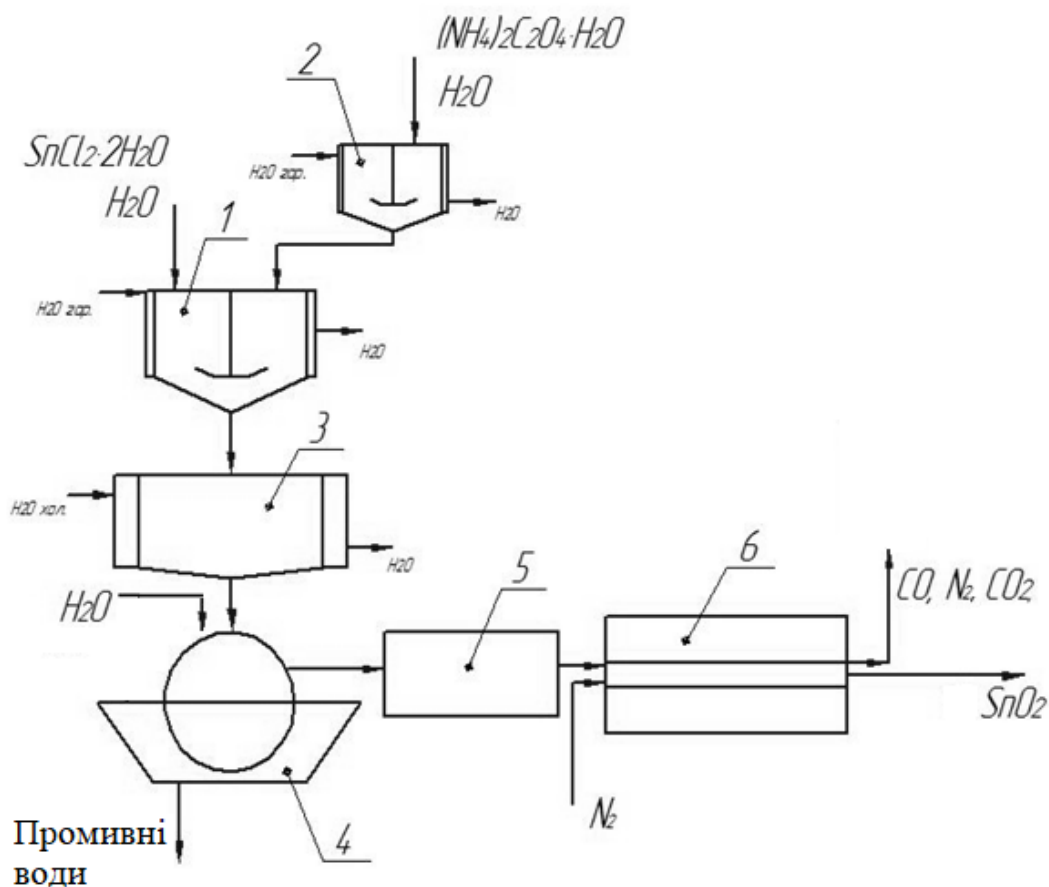


Рис. 6.1 Принципова схема процесу одержання наноструктур SnO_2

Кристалогідрат стануму (II) хлориду змішується з дистильованою водою у баку з мішалкою 1, який обігрівается гарячою водою, нагрівається до температури $333 \div 343$ К. В баці з мішалкою 2, що обігрівается, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ змішується з дистильованою водою та нагрівається до температури $333 \div 343$ К. Нагрівання розчинів до заданої температури здійснюється для підвищення розчинності при утворенні насичених розчинів. Після досягнення необхідної

температури розчин з баку 2 зливають в бак 1 та перемішують для утворення однорідної суспензії.. Утворену суспензію зливають в бак 3 та до температури 298 K. При охолодженні спостерігається випадіння осаду стануму (II) оксалату. Охолоджена суспензія подається на вакуум-фільтр 4, там осад SnC_2O_4 відмивають від йонів хлору з метою уникнення забруднення утвореного продукту сторонніми сполуками (наявність перевіряють за реакцією з аргентумом нітратом) та відфільтровують. Осад SnC_2O_4 висушують в сушильній шафі 5 за температури 378 K та поміщають у кварцевий реактор трубчатої печі 6. Температуру сушіння обрано з врахуванням даних термічного аналізу стануму (II) оксалату, згідно яких розклад відбувається в температурному інтервалі 523÷573 K. В трубчатую піч подають газ азот з балону з витратою $100 \text{ см}^3/\text{хв}$ і витримують впродовж чотирьох годин за температури 1123 K. Умови синтезу обрано на підставі результатів проведених досліджень, відповідно до яких чиста фаза стануму (IV) оксиду утворюється за температури не нижче 1123 K. Проведення синтезу протягом 4 годин дозволяє збільшити вихід 1D продукту. По закінченню часу реакції човник з продуктом синтезу вивантажують.

Баки 1,2 представляють собою циліндричні апарати з еліптичним дном. В апаратах передбачені штуцери для вивантаження суспензій і подачі та відведення нагрівачого агента. Як гріючий агент застосовується водяна пара внаслідок доступності, пожежобезпеки та можливості підтримки постійності температури. Оскільки в'язкість розчинів амонію оксалату та стануму (II) хлориду невисокі та об'єми розчинів невеликі, для перемішування застосовується мішалка турбінного типу за рахунок простоти та низької вартості виготовлення.

Охолодження в баці 3 відбувається циркуляційною холодною водою. Головними перевагами даної схеми є невеликий розмір апарату, можливість швидкого охолодження та низький рівень шуму.

Вакуум-фільтр 4 з зовнішньою поверхнею фільтрування характеризується протилежними напрямками сили тяжіння та руху фільтрата. Фільтр має

горизонтальний циліндричний перфорований барабан, покритий зовні фільтрувальною тканиною. Барабан обертається навколо своєї осі і на $0,3 \div 0,4$ своєї поверхні занурений в суспензію. Промивка осаду здійснюється дистильованою водою. Після зневоднення осад розрихляється і відділяється від фільтрувальної тканини.

Сушильний апарат 5 з конвекцією повітря забезпечує м'яку сушку зразків. Рівномірне розподілення температури всередині камери досягається за рахунок руху повітря. Мікропроцесорне управління температурою забезпечує надійний контроль процесів в сушильному апараті.

Конструктивною особливістю трубчатої печі 6 є використання труби в нагрівальній камері. Нагріваючі проводи намотані безпосередньо на робочу камеру, що забезпечує контроль швидкості нагріву. Регулювання температури та швидкості нагріву здійснюється програмним терморегулятором.

6.2 Розрахунок матеріального балансу

Розкладання стануму (II) оксалату в процесі синтезу стануму (IV) оксиду методом паро-газового транспорту відбувалося за реакціями (2.10) ÷ (2.11).

Молярні маси компонентів:

$$M(\text{SnC}_2\text{O}_4) = 207 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{SnO}) = 135 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{CO}) = 28 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{SnO}_2) = 151 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Sn}) = 119 \text{ г/моль}.$$

Вихід нанорозмірного SnO_2 становив 82%.

Розрахунок матеріального балансу проводили на масу наноструктур стануму (IV) оксиду, синтезованих за один рік:

$$m(\text{SnO}_2) = 300 \text{ г}.$$

Розрахунки за рівняннями реакцій (2.10) ÷ (2.11):

$$m(\text{SnO}) = \frac{m(\text{SnO}_2) \cdot 2 \cdot M(\text{SnO})}{M(\text{SnO}_2) \cdot \Phi(\text{SnO}_2)} = \frac{300 \cdot 2 \cdot 135}{151} = 536,42;$$

$$m(\text{Sn}) = \frac{m(\text{SnO}_2) \cdot M(\text{Sn})}{M(\text{SnO}_2)} = \frac{300 \cdot 119}{151} = 236,43;$$

$$m(\text{SnC}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{SnO}) \cdot M(\text{SnC}_2\text{O}_4)}{M(\text{SnO})} = \frac{536,42 \cdot 207}{135} = 822,52;$$

$$m(\text{CO}) = \frac{m(\text{SnC}_2\text{O}_4) \cdot M(\text{CO})}{M(\text{SnC}_2\text{O}_4)} = \frac{822,52 \cdot 28}{207} = 111,26;$$

$$m(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{SnC}_2\text{O}_4) \cdot M(\text{CO}_2)}{M(\text{SnC}_2\text{O}_4)} = \frac{822,52 \cdot 44}{207} = 174,83.$$

Таблиця 6.1

Розрахунок матеріального балансу

Прихід			Витрата		
Компонент	г	%	Компонент	г	%
SnC ₂ O ₄	822,52	60,53	SnO	536,42	39,47
SnO	536,42	39,47	CO	111,26	8,19
			CO ₂	174,83	12,86
			SnO ₂ , в т.ч:	300,00	22,08
			0DSnO ₂	225,00	
			1DSnO ₂	75,00	
			Sn	236,43	17,40
Всього	1 358,94	100,00	Всього	1 358,94	100,00

6.3 Розрахунок теплового балансу

Тепловий баланс розраховували за даними матеріального балансу для 0D наноструктур SnO_2 , одержаних методом CVD за температури 1123 К (обґрунтованою результатами досліджень).

Прихід теплоти:

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{реаг}} + Q_{\text{підв}}, \quad (6.1)$$

де $Q_{\text{реаг}}$ – кількість теплоти, що вноситься реагентами; $Q_{\text{підв}}$ – кількість теплоти, підведеної в апаопт ззовні (за рахунок підведених газів).

Витрата теплоти:

$$Q_{\text{випр}} = Q_{\text{реаг}} + Q_{\text{втрат}} + Q_{\text{відв}}, \quad (6.2)$$

де $Q_{\text{реаг}}$ – кількість теплоти, що виноситься з продуктами реакції; $Q_{\text{втрат}}$ – втрати теплоти в навколишнє середовище (прийнято 5% від приходу теплоти); $Q_{\text{відв}}$ – кількість відведеної теплоти.

Кількість теплоти для кожного реагенту розраховували за формулою:

$$Q_{\text{реаг}} = G \cdot C_p \cdot t, \quad (6.3)$$

де G – кількість речовини, C_p – середня теплоємність речовини, t – температура.

Середні теплоємності речовин:

$$C_p(\text{SnO}) = 56,4 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p(\text{CO}) = 33,01 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 54,29 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p(\text{SnO}_2) = 85,12 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p(\text{Sn}) = 32,13 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p(\text{N}_2) = 29,124 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Теплоємність стануму (II) оксалата розраховували за значеннями атомним теплоємностей згідно правила адитивності [182]:

$$C_p = \sum n C_p', \quad (6.4)$$

де n – доля елементу в даній сполуці; C_p' – атомна теплоємність даного елементу.

$$C_p(SnC_2O_4) = 1 \cdot C_p(Sn) + 2 \cdot C_p(C) + 4 \cdot C_p(O) =$$

$$= 1 \cdot 5,9 + 2 \cdot 1,8 + 4 \cdot 4,0 = 25,5 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot K} = 106,69 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot K};$$

$$Q(SnC_2O_4) = \frac{822,52}{207} \cdot 106,69 \cdot 298 = 126,33 \text{ кДж};$$

$$Q(SnO) = \frac{536,42}{135} \cdot 56,40 \cdot 1123 = 251,67 \text{ кДж}.$$

З врахуванням витрати азоту $100 \text{ см}^3/\text{хв}$ в процесі синтезу, тривалості синтезу 4 години та кількості синтезів в рік 250, об'єм азоту становив:

$$V(N_2) = 0,1 \text{ л} / \text{хв} \cdot 60 \text{ хв} \cdot 420 \text{ д} \cdot 250 = 6000 \text{ л};$$

$$Q_{\text{відв}} = Q(N_2) = \frac{V(N_2)}{V_m} \cdot C_p(N_2) \cdot T = \frac{6000}{22,4} \cdot 29,124 \cdot 298 = 2324,72 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{прих}} = Q(SnC_2O_4) + Q(SnO) + Q(N_2) = 126,33 + 251,67 + 2324,72 = 2702,72 \text{ кДж};$$

$$Q(CO) = \frac{111,26}{28} \cdot 33,01 \cdot 1123 = 147,30 \text{ кДж};$$

$$Q(CO_2) = \frac{174,83}{44} \cdot 54,29 \cdot 1123 = 242,25 \text{ кДж};$$

$$Q(SnO_2) = \frac{300}{151} \cdot 85,12 \cdot 1123 = 189,91 \text{ кДж};$$

$$Q(Sn) = \frac{236,43}{119} \cdot 32,13 \cdot 1123 = 71,69 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{втр}} = 0,05 \cdot Q_{\text{прих}} = 0,05 \cdot 2702,72 = 135,14 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{втр}} = Q(SnO) + Q(CO) + Q(CO_2) + Q(Sn) + Q(SnO_2) + Q_{\text{втр}} =$$

$$= 251,67 + 147,30 + 242,25 + 71,69 + 189,91 + 135,14 = 1037,96 \text{ кДж}.$$

Кількість теплоти, яку необхідно відвести:

$$Q_{\text{відв}} = Q_{\text{прих}} - Q_{\text{втр}} = 2702,72 - 1037,96 = 1664,76 \text{ кДж}.$$

Результати розрахунків зведено в таблиці 6.3.

Розрахунок теплового балансу синтезу SnO_2

Прихід			Витрата		
Компонент	кДж	%	Компонент	кДж	%
SnC_2O_4	126,33	4,68	SnO	251,67	9,31
SnO	251,67	9,31	CO	147,30	5,45
$Q_{\text{підв}}$	2 324,72	86,01	CO_2	242,25	8,96
			SnO_2 в т.ч.	189,91	7,03
			0 DSnO_2	142,43	
			1 DSnO_2	47,48	
			Sn	71,69	2,65
			$Q_{\text{втрат}}$	135,14	5,00
			$Q_{\text{відв}}$	1 664,76	61,60
Всього	2 702,72	100,00	Всього	2 702,72	100,00

Таким чином, в даному розділі запропоновано технологічну схему отримання наноструктур SnO_2 CVD методом, обрано обладнання, розраховано матеріальний та тепловий баланси. Отримані дані свідчать про простоту технологічної схеми та її реалізації та невеликі матеріальні затрати.

7 ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ СТВОРЕННЯ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ НАНОСТРУКТУР SnO_2

Техніко-економічне обґрунтування створення сенсорів на основі наноструктур стануму (IV) оксиду проводили шляхом розрахунку вартості тестових зразків газового сенсору на основі як нанорозмірного, так і ниткоподібного SnO_2 .

Основними частинами газового сенсору є [195]:

- підкладинка;
- нагрівач;
- електроди;
- виводи;
- чутливий шар.

Тестовий зразок представляє собою сіталову підкладинку з нанесеними нікелевими нагрівачем і електродами та посрібленими мідними виводами (рис. 2.4). Розрахунок вартості проводимо з урахуванням кількості порошку стануму (IV) оксиду, синтезованого за 1 рік, приймаючи до уваги, що в році 250 робочих днів, а один синтез триває 1 день.

Маса нанорозмірного стануму (IV) оксиду, що одержаного в результаті проведеного синтезу:

$$m_{np}(0D\text{SnO}_2) = 1,2 \text{ г.}$$

У випадку синтезу ниткоподібного стануму (IV) оксиду, вихід 1D наноструктур становив 25%, решта порошку була представлена 0D наноструктурами SnO_2 .

$$m_{np}(1D\text{SnO}_2) = 0,3 \text{ г.}$$

Відповідно, маса наноструктур стануму (IV) оксиду, синтезованих за один рік:

$$m_p(0D\text{SnO}_2) = 1,2 \cdot 0,75 \cdot 250 = 225 \text{ г,}$$

$$m_p(1DSnO_2) = 0,3 \cdot 250 = 75 \text{ г.}$$

Маса стануму (II) оксалату, витраченого для синтезу SnO_2 за один рік:

$$m_{p0D}(SnC_2O_4) = \frac{m(SnO_2) \cdot 2 \cdot M(SnC_2O_4)}{M(SnO_2) \cdot \Phi(SnO_2)} = \frac{300 \cdot 2 \cdot 207}{151} = 822,52 \approx 830 \text{ г.}$$

Маса стануму (II) хлориду та амонію оксалату, необхідні для одержання 1000 г стануму (II) оксалату, відповідно до рівняння (2.3) та з врахуванням виходу SnC_2O_4 93%:

$$m(SnCl_2 \cdot 2H_2O) = \frac{m(SnC_2O_4) \cdot M(SnCl_2 \cdot 2H_2O)}{M(SnC_2O_4) \cdot \Phi(SnC_2O_4)} = \frac{830 \cdot 225}{207 \cdot 0,93} = 970,08 \approx 970 \text{ г,}$$

$$m((NH_4)_2C_2O_4) = \frac{m(SnC_2O_4) \cdot M((NH_4)_2C_2O_4)}{M(SnC_2O_4) \cdot \Phi(SnC_2O_4)} = \frac{830 \cdot 124}{207 \cdot 0,93} = 534,62 \approx 540 \text{ г.}$$

Відповідно до методики виготовлення плівки чутливого шару, наведеної в п. 2.7, маса стануму (IV) оксиду, необхідна для створення одного тестового зразку становить 0,004 г. Таким чином, кількість тестових структур, одержаних за рік:

$$n_p(0DSnO_2) = m_p(0DSnO_2) / 0,004 = 225 / 0,004 = 56250 \text{ шт.},$$

$$n_p(1DSnO_2) = m_p(1DSnO_2) / 0,004 = 75 / 0,004 = 18750 \text{ шт.}$$

В таблиці 7.1 вказана вартість основних комплектуючих для створення тестових структур та тестової структури газового сенсору, виготовлених за 1 рік.

Таблиця 7.1

Вартість комплектуючих та тестової структури газового сенсору

Елемент	0DSnO ₂		1DSnO ₂	
	Кількість	Вартість, грн.	Кількість	Вартість, грн.
Сіталова підкладинка розміром 6 x 8 x 1 мм	56 250 шт.	100 125,00	18 750 шт.	33 375,00
Нікель для нанесення нагрівача	9,08 г	57,70	3,03 г	19,26
Посріблений мідний провід для виводів до нагрівача	281,25 м	3 796,88	93,75 м	1 265,63
Нікель для нанесення електродів	9,08 г	57,70	3,03 г	19,26
Посріблений мідний провід для виводів до електродів	281,25 м	3 796,88	93,75 м	1 265,63
SnCl ₂ ·2H ₂ O	970 г	873,00	970 г	873,00
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	540 г	87,48	540 г	87,48
Металева сітка розміром 12 x 16 мм	56 250 шт.	16 875,00	22 812 шт.	5 625,00
Загалом	125 669,64		42 530,26	
Вартість однієї тестової структури	2,23		2,27	

Таким чином, враховуючи, що вартість комерційного сенсору складає від 130 грн, виконаний розрахунок собівартості тестових структур підтверджує економічну доцільність створення сенсорних елементів на основі 0D та 1D наноструктур SnO₂.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено важливу науково-практичну задачу, яка полягала в одержанні наноструктур стануму (IV) оксиду різної морфології та встановленні технологічних особливостей їх синтезу для подальшого їх використання як чутливі матеріали для металоксидних хеморезистивних газових сенсорів. У результаті проведених досліджень зроблені наступні висновки:

1. Вперше проведено співставлення фізико-хімічних властивостей порошків стануму (IV) оксиду, отриманих термічним методом, золь-гель технологією та методом паро-газового транспорту. Встановлено, що метод паро-газового транспорту дозволяє отримувати нанорозмірні монокристали SnO_2 з високим ступенем кристалічності, структура і морфологія яких істотним чином залежать від типу прекурсору і швидкості досягнення заданої температури синтезу та незначно від температури проведення процесу і складу газового середовища;

2. Визначено технологічні особливості синтезу нанорозмірного та ниткоподібного SnO_2 . Встановлено, що ріст одновимірних структур відбувається при використанні оксалату стануму, синтезованого з оксалату амонію та зменшенні швидкості нагріву печі з 80 град/хв до 20 град/хв. Проведено порівняння їх фізико-хімічних властивостей і виявлено, що наноструктури SnO_2 мають не тільки візуальні відмінності, але й різняться інтенсивністю піків на дифрактограмах, значеннями питомої поверхні та, у випадку ниткоподібного SnO_2 , наявністю сильної смуги коливань з максимумом за значення хвильового числа 563 см^{-1} , що характерно для ІЧ спектрів одновимірних структур SnO_2 ;

3. Експериментально встановлено, що модифікування наноструктур SnO_2 , одержаних методом паро-газового транспорту, аргентумом призводить до зменшення ширини забороненої зони. При цьому нанорозмірний стануму (IV) оксид характеризується дещо завищеними значеннями ширини забороненої зони, а для ниткоподібних структур значення ширини забороненої зони є заниженими. Даний факт пов'язаний, на нашу думку, з більш досконалою

структурою ниткоподібного SnO_2 в порівнянні з нанорозмірними наноструктурами.

4. Виявлено, що характер вольт-амперних залежностей наноструктур SnO_2 істотним чином залежить від їх морфології: у випадку нанорозмірного стануму (IV) оксиду ВАХ є характерними для напівпровідникових матеріалів; вигляд кривих ниткоподібного SnO_2 є типовим для речовин з металічними властивостями (омічні вольт-амперні залежності).

5. Визначено, що серед немодифікованих порошків стануму (IV) оксиду найкращою чутливістю до ацетону володіє ниткоподібний SnO_2 , серед модифікованих – найвищий відгук спостерігається для нанорозмірного стануму (IV) оксиду з вмістом аргентуму 10%мас. Отримані дані добре узгоджуються з одержаними значеннями електричного опору модифікованих та не модифікованих порошків нанорозмірного та одновимірного SnO_2 .

6. Запропоновано технологічну схему процесу одержання наноструктур стануму (IV) оксиду методом паро-газового транспорту для їх використання як чутливих матеріалів хеморезистивних газових сенсорів. Проведений техніко-економічний розрахунок собівартості отримання наноструктур SnO_2 різної морфології свідчить про економічну доцільність їх синтезу обраним методом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ho C. K., Itamura M. T., Kelley M., Hughes R. C. (2001). *Review of Chemical Sensors for In-Situ Monitoring of Volatile Contaminants*. New Mexico: Sandia Report.
2. Шмидт Д., Шварц А. (1991). *Оптоэлектронные сенсорные системы*. М.: Мир.
3. Каттралл Р. В. (2000). *Химические сенсоры*. М.: Научный мир.
4. Whitenett G., Stewart G., Atherton K., Culshaw B., Johnstone W. (2003). Optical fibre instrumentation for environmental monitoring applications. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 5, 140-145.
5. Чехлова Т.К., Тимакин А.Г., Попов К.А. (2002). Волноводные датчики концентраций веществ в газовых смесях и жидкостях. *Приборы и техника эксперимента*, 45, 145-148.
6. Egorov A.A., Egorov M.A., Tsareva Yu.I., Chekhlova T.K. (2007). Study of the integrated-optical concentration sensor for gaseous substances. *Laser Physics*, 17, 50-53.
7. Egorov A.A., Egorov M.A., Smoliakov R.B., Chekhlova T.K., Timakin A.G. (2007). Integrated-optical low-loss PbO₂ diffusion waveguide sensitive chemical sensor. *Journal of Radio Electronics*, 5.
8. Хансперджер Р. (1985). *Интегральная оптика: Теория и технология*. М.: Мир.
9. Егоров А.А., Егоров М.А., Чехлова Т.К., Тимакин А.Г. (2008). Исследование компьютеризированного интегрально-оптического датчика концентрации газообразных веществ. *Квантовая электроника*, 38, 787-790.
10. Белякин С.Е. (2006). Сенсоры контроля концентрации газовых компонентов. *Фундаментальные исследования*, 2, 49-51.
11. Gas Sensors from Dynament. <http://www.dynament.com>

12. Cerrato G., Marchese L., Morterra C. (1993). Structural and morphological modifications of sintering microcrystalline TiO_2 : an XRD, HRTEM and FTIR study. *Applied Surface Science*, 70/71, 200-205.
13. Ueda A., Nakao T., Azuma M., Kobayashi T. (1998). Two conversion maxima at 373 and 573 K in the reduction of nitrogen monoxide with hydrogen over Pd/TiO_2 catalyst. *Catalysis Today*, 45, 135-138.
14. Turkovič A., Ivanda M., Popović S., Tonejc A., Gotić M., Dubček P., Musić S. (1997). Comparative Raman, XRD, HREM and SAXS studies of grain sizes in nanophase TiO_2 . *Journal of Molecular Structure*, 271-273.
15. Jones A., Moseley P., Toft B. (1987). The chemistry of solid state gas sensors. *Chemistry in Britain*, 749-754.
16. Yulong Xu, Zhou X., Toft O. (2000). Sorensen Oxygen sensors based on semiconducting metal oxides: an overview. *Sensors and Actuators B*, 65, 2-4.
17. Jones T.A., Walsh P.T. (1988). Flammable gas detection. *Platinum Metals Rev.*, 32, 50-60.
18. Gentry S.J., Jones T.A. (1986). The role of catalysis in solid-state gas sensors. *Sensors and Actuators*, 10, 141-163.
19. Menil F., Coillard V., Lucat C. (2000). Critical review of nitrogen monoxide sensors for exhaust gases of lean burn engines. *Sensors and Actuators B*, 67, 1-23.
20. Morrison S.R. (1987). Mechanism of semiconductor gas sensor operation. *Sensors and Actuators*, 11, 283-287.
21. Seker F., Meeker K., Kuech T., Ellis A.B. (2000). Surface chemistry prototypical bulk II–VI and III–V semiconductors and implications for chemical sensing. *Chem. Rev.*, 2505-2536.
22. Lloyd Spetz A., Tobias P., Uneus L., Svenningstop H. et al. (2000). High temperature catalytic metal field effect transistors for industrial applications. *Sensors and Actuators B*, 70, 67-76.

23. Kharitonov A.B., Zayats M., Lichtenstein A. et al. (2000). Enzyme monolayer-functionalized field effect transistors for biosensor applications. *Sensors and Actuators B*, 70, 222-231.
24. Innovative Gas Detection Technology. <https://www.gfg-inc.com>
25. Nemotot Sensor Engineering. <http://www.nemoto.eu>
26. Control Instruments Corporation. <http://www.controlinstruments.com>
27. Nemoto & Co., LTD. <https://www.nemoto.co.jp>
28. FIGARO USA, INC. <http://www.figarosensor.com>
29. Hierlmann A., Lange D., Hagleitner C. et al (2000). Application-specific sensor systems based on CMOS chemical microsensors. *Sensors and Actuators B*, 70, 2-11.
30. Choopun S., Hongsih N., Wongrat E. (2012). Metal-oxide nanowires for gas sensors. *Recent Advances*, 3-24.
31. Batzill M. (2006). Surface science studies of gas sensing materials: SnO₂. *Sensors*, 6, 1345-1366.
32. Wang C., Yin L., Zhang L., Xiang D., Gao R. (2010). Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors*, 10, 2088-2106.
33. Sauter D., Weimar U., Noetzel G., Mitrovics J., Göpel W. Ibid. (2000). Development of modular ozone sensor system for application in practical use. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 69, 1-9.
34. Takada T. (1989). Ozone detection by In₂O₃ thin film sensor. *Chemical Sensor Technology*, 2, 59-70.
35. Обвинцева Л.А., Губанова Д.П. (2014) Определение хлора и диоксида хлора в воздухе полупроводниковыми сенсорами. *Журнал аналитической химии*, 59 (8), 871-875.
36. Обвинцева Л.А., Чибирова Ф.Х., Аветисов А.К., Еланский Н.Ф., Скороход А.И., Шумский Р.Ф. (2005). Возможности полупроводникового озонометра для мониторинга озона в атмосфере. *Оптика атмосферы и океана*, 18 (11), 1007-1010.

37. Obvintseva L.A., Avetisov A.K., Chibirova F.Kh., Belikov I.B., Elansky N.F., Shumsky R.A. (2005). Semiconductor ozonemeter for measurements of ozone concentration and fluctuations in atmosphere. Nonequilibrium processes. *Plasma, Aerosols and Atmospheric Phenomena*. Eds G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. Moscow: Torus Press, 328-336.
38. Gurlo A., Barsan N., Ivanovskaya M., Weimar U., Göpel W. (1998). In₂O₃ and MoO₃-In₂O₃ thin film semiconductor sensors interaction with NO₂ and O₃. *Sensors and Actuators B*, 47, 92-99.
39. Обвинцева Л.А., Гутман Э.Е., Губанова Д.П. (1998). Применение полупроводникового метода для исследования фотохимических реакций с участием хлора и его кислородных соединений. *Оптика атмосферы и океана*, 11 (1), 86-90.
40. Tamaki J., Chizuko N., Yoshifumi Y., Masao M. (2002). Sensing properties to dilute chlorine gas of indium oxide based thin film sensors prepared by electron beam evaporation. *Sensors and Actuators B*, 83 (1-3), 190-194.
41. Обвинцева Л.А., Оксенгойт Е.А., Кучаев В.Д., Аветисов А.К., Чибирова Ф.Х., Дмитриева М.П. (2008). Особенности детектирования хлористого водорода в воздухе полупроводниковыми сенсорами. *Журнал аналитической химии*, 63 (3), 308-313.
42. Обвинцева Л.А., Кучаев В.Д., Аветисов А.К., Чибирова Ф.Х., Оксенгойт-Грузман Е.А., Дмитриева М.П., Курилкина С.В. (2006). Взаимодействие хлористого водорода с полупроводниковыми оксидами металлов. *Физика аэродисперсных систем*, 43, 90-99.
43. Williams D.E. (1999). Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. *Sensors and Actuators B*, 57, 1-16.
44. Williams D.E., Pratt K.F.E. (2000) Microstructure effects on the response of gas sensitive resistors based on semiconducting oxides. *Sensors and actuators, B: Chemical*, 70, 214-221.
45. Hansford G.M., Freshwater R.A., Bosch R.A., Cox R.A., Jones R.L., Pratt K.F.E., Williams D.E. (2005). A low cost instrument based on a solid state

- sensor for balloon-borne atmospheric O₃ profile sounding. *J. Environ. Monit.*, 7, 158-162.
46. Guerin J., Aguir K., Bendahan M. (2006). Modeling of the conduction in a WO₃ thin film as ozone sensor. *Sensors and Actuators B*, 119, 327-334.
 47. Bendahan M., Guerin J., Boulmani R., Aguir K. (2007). WO₃ sensor response according to operating temperature: experiment and modeling. *Sensors and Actuators B*, 124, 24-29.
 48. Boulmani R., Bendahan M., Lambert-Mauriat C., Gillet M., Aguir K. Ibid. (2007). Correlation between rf-sputtering parameters and WO₃ sensor response towards ozone. *Sensors and Actuators: Chemical*, 125, 622-627.
 49. Salehi A. (2003). A highly sensitive self heated SnO₂ carbon monoxide sensor. *Sensors and Actuators B*, 88-93.
 50. Starke T.K.H., Coles G.S.V., Ferkel H. (2002). High sensitivity NO₂ sensors for environmental monitoring produced using laser ablated nanocrystalline metal oxides. *Sensors and Actuators B*, 239-245.
 51. Timmer B., Olthuis W., Berg A.V.D. (2005). Amonia sensors and their applications – a review. *Sensors and Actuators B*, 666-677.
 52. Waghuley S.A. (2011). Synthesis, characterization and CO₂ gas sensing response of SnO₂/Al₂O₃ double layer sensor. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 49, 816-819.
 53. Abdullah M.M., Suhail M.H., Abbas S.I. (2012). Fabrication and testing of SnO₂ thin films as a gas sensor. *Archives of Applied Science Research*, 1279-1288.
 54. Gong J., Chen Q., Fei W., Seal S. (2004). Micromachined nanocrystalline SnO₂ chemical gas sensors for electronic nose. *Sensors and Actuators B*, 117-125.
 55. Depero L.E., Sangaletti L., Allieri B., Bontempi E., Salari R., Zocchi M., Casale C., Notaro M. (1998). Niobium-titanium oxide powders obtained by laser-laser induced synthesis: Microstructure and structure evolution from diffraction data. *Journal of Materials Research*, V.13 (6), 1644-1649.
 56. Klug H.P., Alexander L.E., Wiley J. (1954). X-ray diffraction procedures. *New York: Sons Inc.*

57. Петров В.В., Королев А.Н. (2008). *Наноразмерные оксидные материалы для сенсоров газов*. Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ.
58. Naje A., Norry, A. Suhail A.M. (2013). Preparation and Characterization of SnO₂ Nanoparticles. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2 (12), 7068–7072.
59. Warren B.E. (1990). *X-ray diffraction*. New York: Dover publications, Inc.
60. Yin Xi-Tao, Guo Xing-Min (2014). Sensitivity and selectivity of Pd-loaded and Fe-doped SnO₂ sensor for CO detection. *Sensors and actuator B: Chemical*, 213-218.
61. Chen W., Gan H., Zhang W., Mao Z. (2014). Hydrothermal synthesis and hydrogen sensing properties of nanostructured SnO₂ with different morphologies. *Journal of Nanomaterials*, 1-7.
62. C.N. Duc, Van Toan N., Van Quang V., Van Duy N., Duc Hoa N., Van Hieu N. (2014). Comparative NO₂ gas-sensing performance of the self-heated individual, multiple and networked SnO₂ nanowire sensors fabricated by a simple process. *Sensors and actuator B: Chemical*, 7-12.
63. Chang J., Ahmad M.Z., Wlodarski W., Wacławik E.R. (2013). Self-assembled 2D ZnO porous structures with exposed reactive {0001} facets and their enhanced gas sensitivity. *Sensors*, 13, 8445-8460.
64. Wang H., Qu Y., Chen H., Lin Z., Dai K. (2014). Highly selective n-butanol gas sensor based on mesoporous SnO₂ prepared with hydrothermal treatment. *Sensors and actuator B: Chemical*, 153-159.
65. Katoch A., Byun J.-H., Choi S.-W., Kim S.S. (2014). One-pot synthesis of Au-loaded SnO₂ nanofibers and their gas sensing properties. *Sensors and actuator B: Chemical*, 38-45.
66. Hoa L.T., Tien H.N., Hur S.H. (2014). Fabrication of novel 2D NiO nanosheet branched on 1D-ZnO nanorod arrays for gas sensor application. *Journal of Nanomaterials*, 1-6.

67. Liu S., Yu B., Zhang H., Fe T., Zhang T. (2014). Enhancing NO₂ gas sensing performances at room temperature based on reduced grapheme oxide-ZnO nanoparticles hybrids. *Sensors and actuator B: Chemical*, 272-278.
68. Peng Y., Wang J., Du H., Yao P., Hao Y., Li X. (2013). Y-doped ZnO nanorods by hydrothermal method and their acetone gas sensitivity. *Journal of Nanomaterials*, 1-6.
69. Li Z., Ding D., Liu Q., Ning C. (2013). Hydrogen sensing with Ni-doped TiO₂ nanotubes. *Sensors*, 13, 8393-8402.
70. Кривецкий В.В., Румнцева М.Н., Гаськов А.М. (2013). Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров. *Успехи химии*, 82 (10), 917-941.
71. Sun P., Zhou X., Wang C., Wang B., Xu X., Lu G. (2014). One-step synthesis and gas sensing properties of hierarchical Cd-doped SnO₂ nanostructures. *Sensors and actuator B: Chemical*, 190, 32-39.
72. Cheng J.P., Wang B.B., Zhao M.G., Liu F., Zhang X.B. (2014). Nickel-doped tin oxide hollow nanofibers prepared by electrospinning for acetone sensing. *Sensors and actuator B: Chemical*, 190, 78-85.
73. Якушова Н.Д. (2013). Методы синтеза пленок модифицированного диоксида олова и их сенсорные свойства. *Молодой ученый*, 2, 9-14.
74. Zhang X., Tie J., Zhang J. (2013). A Pt-doped TiO₂ nanotube arrays sensor for detecting SF₆ decomposition products. *Sensors*, 13, 14764-14776.
75. Lalauze R. (2012). *Chemical sensors and biosensors*. John Wiley & Sons.
76. Lee J.-H., Byun H.G. (2014). Chemosensors and chemoreception. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 406 (16), 3929-3929.
77. Comini E., Faglia G., Sberveglieri G. (2008). Solid state gas sensing. *Springer Science & Business Media*.
78. Knauth P., Schoonman J. (2002). Nanocrystalline metals and oxides: selected properties and applications. *Springer Science & Business Media*.
79. Prudenziati M., Hormadaly J. (2012). Printed films: materials science and applications in sensors, electronics and photonics. *Elsevier*.

80. Nemade K.R. (2011). Gas sensors based on inorganic materials: an overview. *Sensors and Transducers*, 132, 1-13.
81. Nagirnyak, S.V., Dontsova T.A. (2015). Ways for improvement selectivity of semiconductor gas sensors. *Молодий вчений*, 10(25)-1, 15-17.
82. Pan J.-M., Maschhoff B.L., Diebold U., Madey T.E. (1993). Structural study of ultrathin metal films on TiO₂ using LEED, ARXPS and MEED. *Surface Science*, 291 (3), 381-394.
83. Cabot A., Arbiol J., Morante J.R., Weimar U., Bârsan N. Göpel W. (2000). Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 70, 87-100.
84. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. (1979). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: J. Chastain, ed., Perkin-Elmer Corp.
85. Briggs D., Seah M.P. (1990). *Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Practical Surface Analysis
86. Tompsett G.A., Bowmaker G.A., Cooney R.P., Metson J.B., Rodgers K.A., Seakins J.M. (1995). The Raman Spectrum of Brookite, TiO₂ (Pbca, Z = 8). *Journal of Raman Spectroscopy*, 26, 57-62.
87. González R.J. (1996). *Raman, infrared, X-ray, and EELS studies of nanophase titania*. Ph. D. Thesis.
88. Cabot A., Diéguez A., Romano-Rodríguez A., Morante J.R., Bârsan N. (2001). Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO₂ gas sensor performances. Where and how stay the catalytic atoms? *Sensors and Actuators B*, 79, 98-106.
89. Nakamoto K. (1986). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. John Wiley and Sons Inc.
90. Grasselli J.G., Bulkin B.J. (1991). *Analytical Raman spectroscopy*. John Wiley and Sons Inc.

91. Díaz R., Arbiol J., Cirera A., Sanz F., Peiró F., Cornet A., Morante J.R. (2011). Electroless addition of catalytic Pd to SnO₂ nanopowders. *Chem. Mater.*, 13(11), 4362-4366.
92. Zu R.D., Pan Z.W., Wang Z.L. (2003). Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation. *Advanced Functional Materials*, 13, 9-24.
93. Huang J., Wan Q. (2009). Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures. *Sensors*, 9, 9903-9924.
94. Обвинцева Л.А. (2008). Полупроводниковые металлоксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. общ. им. Д.И. Менделеева)*, 2, 113-121.
95. Zhai T., Fang X., Liao M., Xu X, Zeng H., Yoshio B., Golberg D. (2009). A comprehensive review of one-dimensional metal-oxide nanostructure photodetectors. *Sensors*, 9, 6504-6529.
96. Астафьева Л.В., Скорняков Г.П. (1980). Установка для получения плёнки двуокиси олова. *ИТЭ*, 5, 235–237.
97. Popova L.I., Mihailov M.G., Georgiev V.K. (1990). Structure and morphology of thin SnO₂ films. 186, 107–112.
98. Munnix S., Schmeits M. (1982). Surface electronic structure of tin (IV) oxide. *Solid State Commun*, 43, 867-873.
99. Lin T., Wang L., Wang Y. (2011). Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanostructures with different morphologies and their optical properties. *Journal of Nanomaterials*, 2011, 1-10.
100. Dulub O., Hebenstreit W., Diebold U. (2000). Imaging cluster surfaces with atomic resolution: the strong metal-support interaction state of Pt supported on TiO₂(110). *Physical Review Letters*, 84 (16), 3646-3649.
101. Bernal S., Botana F.J., Calvino J.J., Gifredo G.A., Pérez Omil J.A., Pintado J.M. (1995). HREM study of the behavior of a Rh/CeO₂ catalyst under high temperature reducing and oxidizing conditions. *Catalysis Today*, 23, 219-250.

102. Зайнуллина В.М. (2008). Квантово-химическое моделирование электронной структуры и магнитных свойств $\text{Sn}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Sb}_y\text{O}_2$, $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ($x=0.25$; $y=0, 0.25$). *Физика твердого тела*, 50 (7), 1200-1205.
103. Mandelis A. (1993). Physics, chemistry and technology of solid state gas sensor devices. *John Wiley&Sons*.
104. Miller T.A., Bakrania S.D., Perez V, Wooldridge M.S. (2006). Nanosturctured tin dioxide materials for gas sensor applications. *Functional Nanomaterials*, 30, 1-24.
105. Петрук В.Г., Кравец А.Г. (2007). Сенсоры угарного газа CO на основе наночастиц SnO_x . *Журнал технической физики*, 77 (2), 86-90.
106. Göpel W., Schierbaum K.S. (1995) SnO_2 sensors: current status and future prospects. *Sensors and actuators B: Chemical*, 26, 1-12.
107. Yamazoe N. (1991). New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors and actuators B: Chemical*, 5, 7-19.
108. Calderer J., Molinas P., Sueiras J., Llobet E., Vilanova X., Correig X., Masana F., Rodriguez A. (2000). Synthesis and characterisation of metal suboxides for gas sensors. *Microelectronics reliability*, 40 (4-5), 807-810.
109. Xu C., Tamaki J., Yamazoe N. (1991). Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO_2 -based elements. *Sensors and actuators B: Chemical*, 3, 147-155.
110. Choe Y.S. (2011). New gas sensing mechanism for SnO_2 thin films gas sensors fabricated by using dual ion beam sputtering. *Sensors and actuators B*, 77, 200–208.
111. Ogawa H., Nishikawa M., Abe A. (1982). Hall measurement studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films. *Journal of Applied Physics*, 53 (6), 4448-4455.
112. McAleer J.F., Moseley P.T., Norris J.O.W., Williams D.E. (1987). Tin dioxide gas sensors. Part 1. – Aspects or the surface chemistry revealed by electrical conductance variations. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83, 1323-1346.
113. Alivasators A.P. (1996). Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots. *Science*, 271 (5251), 933-937.

114. Cui Y., Lieber C.M. (2001). Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks. *Science*, 291 (5505), 851-853.
115. Yang P.D., Yan H.Q., Mao S., Russo R., Johnson J., Saykally R., Morris N., Pham J., He R., Choi H.J. (2002). Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties. *Advanced functional materials*, 12 (5), 323-331.
116. Lieber C.M., Wang Z.L. (2007). Functional nanowires. *MRS Bulletin*, 32, 99-104.
117. Fang X.S., Bando Y., Guatam U.K., Ye C.H., Golberg D. (2009). Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission applications. *Journal of materials chemistry*, 18, 509-522.
118. Pan J., Shen H., Mathur S. (2012). One dimensional SnO₂ nanostructures: synthesis and application. *Journal of nanotechnology*, 2012, 1-12.
119. Arafat M.M., Dinan B., Akbar Sheikh A., Haseeb A.S.M.A. (2012). Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review. *Sensors*, 12, 7207-7258.
120. Thong L.V., Hoa N.D., Le D.T.T., Viet D.T., Tam P.D., Le A.-T., Hieu N.V. (2010). One-chip fabrication of SnO₂-nanowire gas sensor: the effect of growth time on sensor performance. *Sensors and actuators B: Chemical*, 146, 361-367.
121. Lupan O., Chow L., Chai G., Schulte A., Park S., Heinrich H. (2009). A rapid hydrothermal synthesis of rutile SnO₂ nanowires. *Materials Science and Engineering B*, 157, 101-104.
122. Hien V.X., Vuong D.D., Chien N.D. (2011). Synthesis of tin dioxide nanoparticles and nanorods by hydrothermal method and gas sensing characteristics. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 9, 503-507.
123. Jain K., Srivastava A., Rashmi (2006). Synthesis and controlling the morphology of SnO₂ nanocrystals via hydrothermal treatment. *ECS Transactions*, 1 (21), 1-7.
124. Wang H., Wang M., Li B., Yang X., Safarova K., Zboril R., Roqach A.L., Leung M.K.H. (2014). Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of tin titanate nanowires coupled with SnO₂ nanoparticles for Li-ion batteries. *CrystEngComm*, 32, 7529-7535.

125. Gajendiran J., Rajendran V. (2011). Size controlled and optical properties of Zn-doped SnO₂ nanoparticles via sol-gel process. *Optoelectronics and advanced materials*, 5 (1), 44-48.
126. Cao H., Qui X., Lianq Y., Zhang L., Zhao M., Zhu Q. (2006). Sol-gel template synthesis and photoluminescence of n- and p-type semiconductor oxide nanowires. *Chemphyschem.*, 7(2), 497-501.
127. Zhang G., Liu M. (1999). Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. *Journal of materials science*, 34, 3213-3219.
128. Hassanzadeh A., Moazzez B., Haghgooe H., Nasseru M., Golzan M.M., Sedghi H. (2008). Synthesis of SnO₂ nanopowders by a sol-gel process using propanol-isopropanol mixture. *Central European Journal of Chemistry*, 6 (4), 651-656.
129. Köse H., Aydın A.O., Akbulut H. (2012). Sol-gel synthesis of nanostructured SnO₂ thin film anodes for Li-ion batteries. *Acta Physica Polonica A*, 121 (1), 227-229.
130. Meyyappan M., Sunkara M.K. (2010). *Inorganic nanowires: applications, properties, and characterization*. Taylor and Francis Group.
131. Cao G., Wang Y. (2011). *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications* (2nd ed.). World scientific.
132. Park S., Synthesis of Au-functionalized SnO₂ nanotubes using TeO₂ nanowires as templates and their enhanced gas sensing properties. *Applied Physics A*, 110 (2), 471-477.
133. Zhang H., Tan Z., Xu P., Oh K., Wu R., Shi W., Jiao Z. (2011). Preparation of SnO₂ nanowires by solvent-free method using mesoporous silica template and their gas sensitive properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11 (2), 11114-11118.
134. Рябцев С.В., Хадия Н.М.А., Домашевская Э.П. (2010). Морфология нанокристаллов оксида олова, полученных методом газотранспортного синтеза. *Письма в ЖТФ*, 36 (12), 1-7.

135. Shaposhnik A., Ryabtsev S., Shao F., Hernandez-Ramirez F., Morante J., Zviagin A., Meshkova N., Shaposhnik D., Vasiliev A. (2012). Comparison of hydrogen sulfide sensing characteristics of individual SnO₂ nanowire and SnO₂ sol-gel nanocomposite. *Procedia Engineering*, 47, 1398-1401.
136. Khanh L.D., Binh, N.T., Binh L.T.T., Long N.N. (2008). SnO₂ nanostructures synthesized by using a thermal evaporation method. *Journal of the Korean Physical Society*, 52 (5), 1689-1692.
137. Han X., Zhang B., Guan S., Liu J., Zhang X., Chen R. (2008). Gas sensing properties of SnO₂ nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn foil. *Journal of Alloys and Compounds*, 461 (1-2), L26-L28.
138. Choi Y.-J., Hwang I.-S., Park J.-G., Choi K.J., Park J.-H., Lee J.-H. (2008). Novel fabrication of an SnO₂ nanowire gas sensor with high sensitivity. *Nanotechnology*, 19, 1-4.
139. Kim H.W., Lee J.W., Shim S.H., Lee C. (2007). Controlled growth of SnO₂ nanorods by thermal evaporation of Sn powders. *Journal of the Korean Physical Society*, 51 (1), 198-203.
140. Abbass H. (2011). *Nanowires – Implementations and Applications*. In Tech.
141. Park S., Hong C., Kang J., Cho N., Lee C. (2009). Growth of SnO₂ nanowires by thermal evaporation on Au-coated Si substrates. *Current Applied Physics*, 9 (3), S230-S233.
142. Nabiyouni G., Boroujerdian P., Parvan Z. (2011). Synthesis and characterization of tin oxide nanowires using vapor-liquid-solid technique. *Journal of Materials Science and Engineering*, 5 (1), 33-38.
143. Nagirnyak, S.V., Dontsova T.A., Astrelin I.M. (2015). One-dimensional tin (IV) oxide nanostructures as gas-sensing materials. *Наукoвi вiснi HTVУ «KIII». Хiмiчнi технологii*, 5, 119-128.
144. Castillo D.N., Becerril T.D., Andres E.R., Santiesteban H.J., Salgado G.G. (2012). VLS Synthesis and characterization of SnO₂ nanowires method. *Materials Research Society*, 2012, 33-38.

145. Лукашин А.В., Елисеев А.А., Померанцева Е.А. (2007). *Функциональные свойства одномерных систем: Методические материалы*. Москва: Моск. Ордена Ленина, Ордена Окт. Рев. И Ордена Труд. Красн. Зн. Гос. Ун-т им. М.В. Ломоносова.
146. Рябцев С.В., Кущев С.Б., Солдатенко С.А., Хадия Н.М.А., Попов А.Е., Домашевская Э.П. (2011). Морфология и кристаллография нитевидных монокристаллов SnO_2 , In_2O_3 и гетероструктур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 13 (1), 80-88.
147. Алексанян М.С. (2010). Сенсор метана на основе наноструктуры $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. *Известия НАН Армении, Физика*, 45 (2), 116-121.
148. Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшева Т.В., Трахтенберг Л.И. (2008). Механизмы сенсорного эффекта в кондуктометрических датчиках на основе диоксида олова для детектирования газов-восстановителей. *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, 5, 80-87.
149. Morrison S.R. (1987). Selectivity in semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 12, 425-440.
150. Althainza A., Dahlke A., Goschnick J., Ache H.J. (1994). Low temperature deposition of glassmembranes for gas sensors. *Thin Sol Films*, 241, 344-347.
151. Ryzhikov A., Labeau M., Gaskov A. (2005). Al_2O_3 (M=Pt, Ru) catalytic membranes for selective semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 109, 91-96.
152. Huang X., Wang L., Sun Y., Meng F., Liu J. (2004). Quantitative analysis of pesticide residue basedon the dynamic response of a single SnO_2 gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 99, 330-335.
153. Nagirnyak S., Dontsova T. (2017). Effect of modification/doping on gas sensing properties of SnO_2 . *Nano Research & Applications*, 2:8, 1-5.
154. Ramgir N.S., Hwang Y.K., Jhung S.H., Mulla I.S., Chang J.-S. (2006). Effect of Pt concentration on the physicochemical properties and CO sensing activity of mesostructured SnO_2 . *Sensors and Actuators B*, 114, 275-282.

155. Yuasa M., Masaki T., Kida T., Shimanoe K., Yamazoe N. (2009). Nano-sized PdO loaded SnO₂ nanoparticles by reverse micelle method for highly sensitive CO gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 136, 99-104.
156. Wang S., Zhao Y., Huang J., Wang Y., Kong F., Wu S. et al (2006). Preparation and CO gas-sensing behavior of Au-doped SnO₂ sensors. *Vacuum*, 81, 397-397.
157. Kaur J., Kumar R., Bhatnagar M.C. (2007). Effect of indium-doped SnO₂ nanoparticles on NO₂ gas sensing properties. *Sensors and Actuators B*, 126, 478-484.
158. Lim C.-b., Oh. S. (1996). Microstructure evolution and gas sensitivities of Pd-doped SnO₂-based sensor prepared by three different catalyst-addition processes. *Sensors and Actuators B*, 30, 223-231.
159. Tournier G., Pijolat C., Lalauze R., Patissier B. (1995). Selective detection of CO and CH₄ with gas sensors using SnO₂ doped with palladium. *Sensors and Actuators B*, 26-27, 24-28.
160. Liu L., Zhang T., Li S., Wang L., Tian Y. (2009). Preparation, characterization, and gas-sensing properties of Pd-doped In₂O₃ nanofibers. *Materials Letters*, 63, 1975-1977.
161. Bârsan N., Tomescu A. (1995). The temperature dependence of the response of SnO₂-based gas sensing layers to O₂, CH₄ and CO. *Sensors and Actuators B*, 26-27, 45-48.
162. Choi J.-K., Hwang I.-S., Kim S.-J., Park J.-S., Park S.-S. (2010). Design of selective gas sensors using electrospun Pd-doped SnO₂ hollow nanofibers. *Sensors and Actuators B*, 150, 191-199.
163. Bochenlov V.E., Sergeev G.B. (2010). Sensitivity, selectivity and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures. *Metal oxide nanostructures and their applications*, 3, 31-52.
164. Ali S.M., Hussain S.T., Bakar S.A., Muhammad J., Rehman N. (2013). Effect of doping on the structural and optical properties of SnO₂ thin films fabricated by aerosol assisted chemical vapor deposition. *Journal of Physics: Conference series*, 439, 1-10.

165. Hübner M., Bârsan N., Weimar U. (2012). Influences of Al, Pd and Pt additives on the conduction mechanism as well as the surface and bulk properties of SnO₂ based polycrystalline thick film gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171-172, 172-180.
166. Nagirnyak S., Dontsova T. (2017). Gas sensor device creation. *IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017)*, P.1, 333-336.
167. Нагірняк С.В., Донцова Т.А., Астрелін І.М., Алексеєв О.Ф., Романенко Ю.М. (2012). Синтез і характеристика нанодисперсних порошків оксиду стануму (IV) з оксалату стануму (II). *Наукові вісті НТУУ «КПІ». Хімічні технології*, 2, 151-155.
168. Пат. на корисну модель 98761, UA, МПК C01G 19/00. Спосіб синтезу нанодисперсного стануму (IV) оксиду.: Нагірняк С.В. (UA), Донцова Т.А. (UA), Астрелін І.М. (UA). – заявл. 17.10.2014, опубл. 12.05.2015, бюл. №9. – 6 с.
169. Nagirnyak S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A., Astrelin I.M. (2016). Synthesis and characterization of tin (IV) oxide obtained by chemical vapor deposition method. *NanoScale Research Letters*, 11:343, 1-7.
170. Dontsova T.A., Ivanenko I.M., Astrelin I.M., Nagirnyak S.V. (2014). Stabilization of nanoscale tin (IV) oxide on the surface of carbon nanotubes. *Journal of Electrical Engineering*, 2, 34-38.
171. Пат. на корисну модель 73357, UA, МПК C01G 19/00. Спосіб синтезу нанокompозиту оксид стануму (IV) – багатошарові вуглецеві нанотрубки (БШВНТ).: Донцова Т.А. (UA), Іваненко І.М. (UA), Астрелін І.М. (UA), Нагірняк С.В. (UA), Гамдзій М.О. (UA), Кузьменко В.В. (UA). – заявл. 16.02.2012, опубл. 25.09.2012, бюл. №18. – 5 с.
172. Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Томаев В.В. (1998). *Адсорбционные явления в поликристаллических полупроводниковых сенсорах*. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет.

173. Batzill M., Diebold U (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 79, 47–154.
174. Amarlic-Popescu D., Bozon-Verduraz F. (2001). Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂. *Catalysis Today*, 70, 139-154.
175. Nagirnyak, S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A., Astrelin I.M. (2016). The effect of the synthesis conditions on morphology of tin (IV) oxide obtained by vapor transport method. *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications*, 183, 331-342.
176. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2015). Оптичні властивості наночастинок стануму (IV) оксиду, отриманих CVD методом. *Молодий вчений*, 12(27)-1, 61-64.
177. Жукова А.А. *Синтез и свойства нитевидных кристаллов SnO₂, модифицированных сурьмой*. Москва: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.
178. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. Спосіб синтезу одновимірних наноструктур стануму (IV) оксиду. Пат. України № 110032, МПК C01G 19/02; заявник Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»; заявл. 09.03.2016, опубл. 26.09.2016, бюл. №18.
179. Dontsova T.A., Nagirnyak S.V., Zhorov V.V., Yasiievych Y.V. (2017). SnO₂ nanostructures: effect of processing parameters on their structural and functional properties. *NanoScale Research Letters*, 12:332, 1-7.
180. Gnanam S., Rajendran V. et. al. (2010). Anionic, cationic and nonionic surfactants-assisted hydrothermal synthesis of tin oxide nanoparticles and their photoluminescence property. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 5 (2), 623–628.
181. Avila H.A., Rodriguez-Paez J.E. (2009). Solvent effects in the synthesis process of tin oxide. *Journal of non-crystalline solids*, 355, 885-890.
182. Mondal S.P., Ray S.K., Ravichandran J., Manna I. (2010). Temperature dependent growth and optical properties of SnO₂ nanowires and nanobelts. *Bull. Mater. Sci.*, 33, 357-364.

183. Arunkumar S., Pratyay B., Satyanatayana L., Manorama S.V. (2012). One-pot hydrothermal synthesis of SnO and SnO₂ nanostructures: enhanced H₂ sensing attributed to in-situ p-n junctions. *The 14th International Meeting on Chemical Sensors*, 372-375.
184. Diéguez A., Romano-Rodríguez A., Vilá A., Morante J. (2001). The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles. *Journal of Applied Physics* 90,(3), 1550-1557.
185. Shi L., Xu Y., Li Q. (2010). Controlled fabrication of SnO₂ arrays of well-aligned nanotubed and nanowires. *Nanoscale*, 2, 2104-2108.
186. Sun S.H., Meng G.W., Zhang G.X., Gao T., Geng B.Y., Zhang L.D., Zuo J. (2003). Raman scattering study of rutile SnO₂ nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders. *Chemical Physics Letters*, 376, 103-107.
187. Bonu V., Das A., Sivadasan A.K., Tyagi A.K., Dhara S. (2015). Invoking forbidden modes in SnO₂ nanoparticles using tip enhanced Raman spectroscopy. *Journal of Raman spectroscopy*, 46 (11), 1037-1040.
188. Kar A., Sain S., Kundu S., Bhattacharyya A., Pradhan S.K., Patra A. (2015). Influence of size and shape on the photocatalytic properties of SnO₂ nanocrystals. *ChemPhysChem*, 16(5), 1-9.
189. Suchorska-Woźniak P. (2015). Detection of acetone using resistive gas sensors. *PhD Interdisciplinary Journal*, 201-206.
190. Люц В.А., Нагирняк С.В., Донцова Т.А. (2016). Синтез и свойства допированного и недопированного станума (IV) оксида. *European Journal of Scientific Research*, 1(13)-V.II, 881-889.
191. Nagirnyak S., Zhorov V., Dontsova T., Astrelin I. (2016). Electrical properties of pure and Ag-doped SnO₂ nanostructures obtained by chemical vapor deposition technique. *Nano Studies*, 13, 233-240.
192. Adnan R., Razana N.A., Rahman I.A., Farrukh M.A. (2010). Synthesis and characterization of high surface area tin oxide nanoparticles via the sol-gel method as a catalyst for the hydrogenation of styrene, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57, 222-229.

193. Qin L., Xu J., Dong X et al (2008). The template-free synthesis of square-shaped SnO₂ nanowires: the temperature effect and acetone gas sensors. *Nanotechnology*, 19, 1-8.
194. Кривецкий В.В. (2010). Направленный синтез материалов на основе нанокристаллического SnO₂ для повышения селективности газовых сенсоров. *Автореферат диссертации*, 26 с.
195. Özge A., Suvacı E., Doğan A. (2007). Preparation of nanosized tin oxide (SnO₂) powder by homogeneous precipitation. *Ceramics International*, 33, 537-542.

ДОДАТКИ

Додаток А

Стандартні картки JCPDS

A.1 – Стануму (II) оксалат (SnC_2O_4)

01-072-9689

Apr 24, 2014 11:11 AM (User1)

Status: Primary QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)$
 Empirical Formula: $\text{C}_2\text{O}_4\text{Sn}$ Weight %: C11.62 O30.96 Sn57.42 Atomic %: C28.57 O57.14 Sn14.29
 ANX: AB2X4 Compound Name: Tin oxalate

Radiation: $\text{CuK}\alpha_1$ λ : 1.5406 Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 3.51

SYS: Monoclinic SPGR: C2/c (15)

Author's Cell [AuthCell a: 10.3750(30) Å AuthCell b: 5.5040(20) Å AuthCell c: 8.2340(30) Å
 AuthCell β : 125.11(2)° AuthCell Vol: 384.64 Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 96.16]
 Author's Cell Axial Ratio [c/a: 0.794 a/b: 1.885 c/b: 1.496] Dcalc: 3.57 g/cm³ Dstruc: 3.57 g/cm³
 SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0003, 32) R-factor: 0.018

Space Group: I2/a (15) Molecular Weight: 206.71
 Crystal Data [XtlCell a: 8.785 Å XtlCell b: 5.504 Å XtlCell c: 8.234 Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 104.95°
 XtlCell γ : 90.00° XtlCell Vol: 384.64 Å³ XtlCell Z: 4.00]
 Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.937 a/b: 1.596 c/b: 1.496]
 Reduced Cell [RedCell a: 5.504 Å RedCell b: 5.872 Å RedCell c: 7.290 Å RedCell α : 76.61°
 RedCell β : 67.82° RedCell γ : 62.05° RedCell Vol: 192.32 Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: mC28.00 Subfile(s): Common Phase, Inorganic, ICSD Pattern, Organic, Primary Pattern
 Entry Date: 11/19/2008 Last Modification Date: 01/19/2011 Cross-Ref PDF #'s: 01-073-7427 (Alternate)

References:

Type	Reference
Primary Reference	Calculated from ICSD using POWD-12++.
Structure	"Polyedre de coordination de l'etain(II) dans $\text{Sn C}_2\text{O}_4$: relations structurales entre $\text{Sn C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{ C}_2\text{O}_4$ et $\text{Na}_2\text{ Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ". Gleizes, A., Galy, J. J. Solid State Chem. 30, 23 (1979).

ANX: AB2X4. Analysis: $\text{C}_2\text{O}_4\text{Sn}$. Formula from original source: $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)$. ICSD Collection Code: 150101. Calculated Pattern Original Remarks: Cell in I12/c1-setting: $a^*=8.784$, $\beta=104.95$. Wyckoff Sequence: f3 e(C12/C1). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (198) - 01-072-9689 (Fixed Slit Intensity) - Cu $\text{K}\alpha_1$ 1.54056 Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
19.2038	4.617950	999	1	1	0		54.9621	1.669240	12	-1	3	2	
19.5966	4.526250	142	-1	1	1		55.6194	1.651060	51	3	1	2	
20.9160	4.243630	335	2	0	0		55.8389	1.645090	36	-6	0	4	
22.3324	3.977570	467	-2	0	2		56.7028	1.622060	25m	-2	2	4	
26.4425	3.367910	170	0	0	2		56.7028	1.622060	m	5	1	0	
26.5783	3.351000	620	1	1	1		56.9979	1.614360	46	-3	3	1	
27.4404	3.247650	585	-1	1	2		57.4636	1.602380	32	-3	3	2	
30.9026	2.891230	114	-3	1	1		58.8785	1.567200	13	-3	1	5	
31.6567	2.824060	76	-3	1	2		60.0533	1.539320	28	3	3	0	
32.5083	2.752000	1	0	2	0		60.5249	1.528450	30	-5	1	5	
34.6321	2.587940	261	-4	0	2		61.3999	1.508750	43m	-3	3	3	
35.1985	2.547580	227	0	2	1		61.3999	1.508750	m	1	3	2	
35.6527	2.516160	198	3	1	0		62.1458	1.492420	12	-1	3	3	
36.9636	2.429880	246	-2	2	1		62.3370	1.479770	56	4	2	1	
37.6209	2.388920	253m	-3	1	3		63.5988	1.461780	31	-6	2	3	
37.6209	2.388920	m	1	1	2		63.8457	1.456720	16	4	0	2	
38.6849	2.325630	210	-1	1	3		64.5087	1.443340	19	1	1	4	
38.9751	2.308980	12	2	2	0		64.8595	1.436380	3	0	2	4	
39.7977	2.263130	1	-2	2	2		65.1882	1.429930	18	-7	1	3	
42.3797	2.131030	32	0	2	2		65.8030	1.418050	8	-1	1	5	
42.5725	2.121820	137	4	0	0		65.9871	1.414540	11	6	0	0	
42.7789	2.112060	66	2	0	2		66.2061	1.410390	66m	5	1	1	
44.3749	2.039730	85	3	1	1		66.2061	1.410390	m	-4	2	5	
45.0370	2.011270	85	-2	0	4		66.3341	1.407980	24	3	3	1	
45.2908	2.000590	175	2	2	1		66.4989	1.404890	33	2	2	3	
45.5746	1.988790	17	-4	0	4		67.4634	1.387130	11	-7	1	2	
46.7415	1.941820	140	-2	2	3		68.0835	1.376000	10	0	4	0	
46.9107	1.935210	143	-5	1	2		68.2991	1.372180	20	-5	3	2	
47.1081	1.927560	42	-3	1	4		68.4467	1.369580	59m	-6	2	1	
47.7979	1.901340	40	-5	1	3		68.4467	1.369580	m	-3	3	4	
49.5270	1.838930	48	-4	2	1		68.7567	1.364160	36m	3	1	3	
50.0428	1.821180	29	-5	1	1		68.7567	1.364160	m	-2	2	5	
50.4067	1.808880	42	1	1	3		68.9996	1.359950	14	-5	3	3	
50.8858	1.792970	178m	1	3	0		69.6897	1.348160	1	0	4	1	
50.8858	1.792970	m	-4	2	3		70.4005	1.336280	13	-7	1	5	
51.0453	1.787740	72	-1	3	1		70.8017	1.329690	18m	-2	4	1	
51.5821	1.770390	56	-1	1	4		70.8017	1.329690	m	-5	3	1	
52.5603	1.738720	146m	-5	1	4		71.0976	1.324880	48m	1	3	3	
52.5603	1.738720	m	0	2	3		71.0976	1.324880	m	-5	1	6	
53.9243	1.698890	38	-6	0	2		71.7777	1.313990	23	-6	2	5	
54.4824	1.682800	61m	0	0	4		72.0998	1.308910	36m	-1	3	4	
54.4824	1.682800	m	1	3	1		72.0998	1.308910	m	2	4	0	

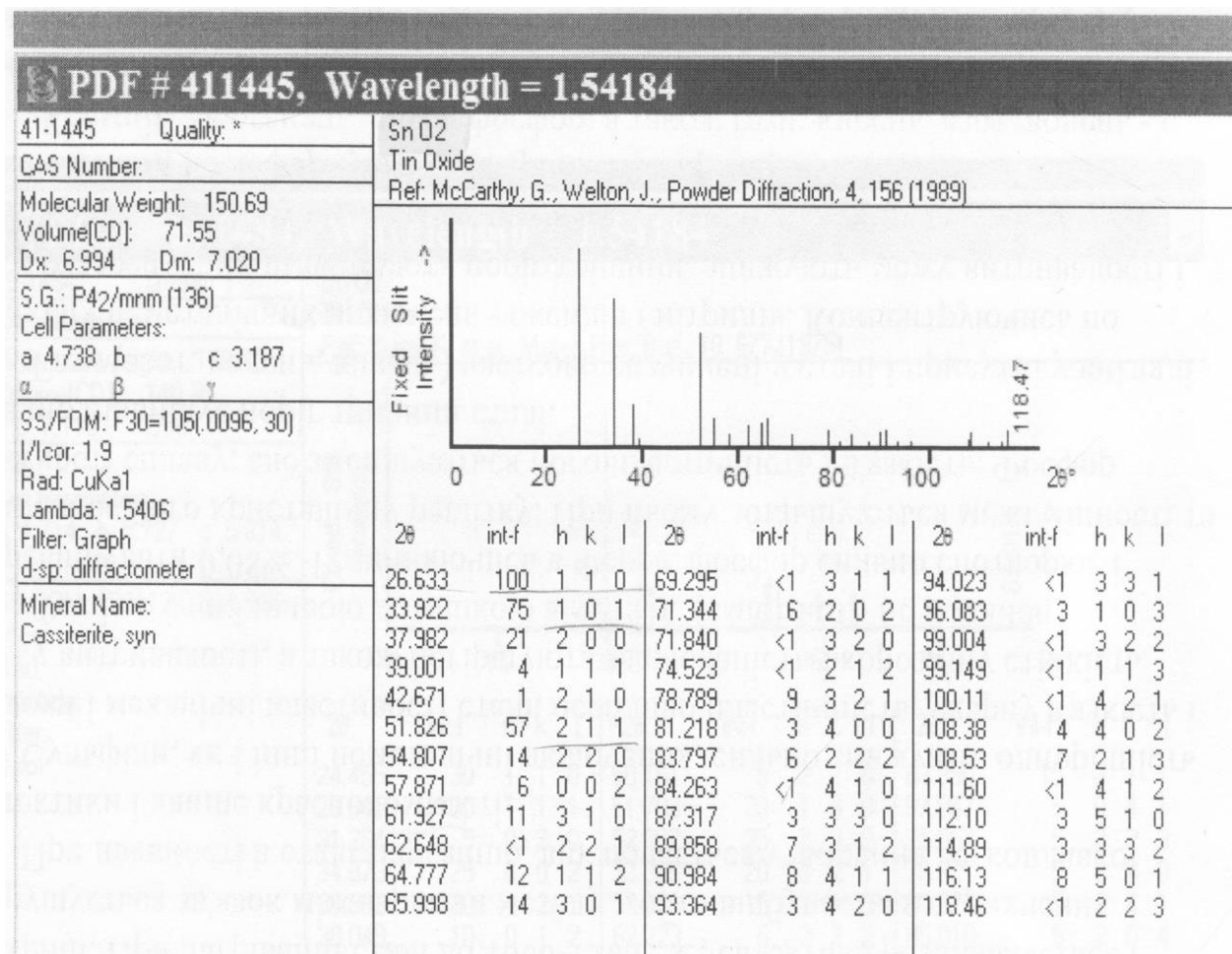
Продовж. дод. А

01-072-9689

Apr 24, 2014 11:11 AM (User1)

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
72.4953	1.302740	18	-3	1	6		89.8877	1.090410	5	-1	5	1	
72.6472	1.300390	24	-2	4	2		90.3711	1.085830	1	-8	2	6	
72.8663	1.297020	12m	-5	3	4		90.7211	1.082550	4m	4	4	1	
72.8663	1.297020	m	-7	1	1		90.7211	1.082550	m	-3	3	6	
73.0658	1.293970	5	-8	0	4		91.0754	1.079260	8	-7	3	1	
73.4950	1.287470	1	4	2	2		91.4756	1.075580	3m	-6	4	3	
73.7954	1.282970	15	-2	0	6		91.4756	1.075580	m	-9	1	6	
74.4167	1.273790	21	0	4	2		91.6322	1.074150	6	-6	2	7	
75.4451	1.258960	2m	3	3	2		91.9076	1.071650	9	-4	2	7	
75.4451	1.258960	m	6	2	0		92.1716	1.069270	12	-6	4	2	
76.3721	1.245970	4	5	3	0		92.2742	1.068350	9	7	1	1	
77.1091	1.235890	17	-8	0	2		92.5913	1.065520	21m	0	4	4	
77.5913	1.229410	11m	-2	4	3		92.5913	1.065520	m	-8	2	1	
77.5913	1.229410	m	-7	1	6		92.7729	1.063910	10	-9	1	2	
77.8062	1.226550	2	-4	2	6		93.0167	1.061760	6	-1	5	2	
78.1357	1.222200	8	5	1	2		93.1135	1.060910	5	8	0	0	
78.2593	1.220580	12	-3	3	5		93.6741	1.056030	9m	4	0	4	
78.6927	1.214940	14	-4	4	2		93.6741	1.056030	m	-6	4	4	
79.0791	1.209970	13	0	2	5		94.7082	1.047210	2	-3	5	1	
79.7078	1.202000	7m	-4	4	1		95.1010	1.043920	8	-3	5	2	
79.7078	1.202000	m	-5	3	5		95.6521	1.039360	3m	-7	3	6	
80.1482	1.196500	7	1	1	5		95.6521	1.039360	m	0	2	6	
80.3129	1.194460	2m	-6	2	6		95.8938	1.037380	1	-6	4	1	
80.3129	1.194460	m	2	2	4		96.1876	1.034990	8m	-2	4	5	
80.7462	1.189140	1	-4	4	3		96.1876	1.034990	m	5	3	2	
81.1632	1.184080	8	7	1	0		96.3594	1.033600	7	-10	0	4	
81.3610	1.181700	5	-8	0	6		96.6155	1.031540	8	2	2	5	
81.6019	1.178820	6	-1	1	6		96.9411	1.028940	4	-6	0	8	
82.0757	1.173210	1	0	4	3		97.3278	1.025880	4	3	5	0	
82.2650	1.170990	1	-8	2	4		98.0751	1.020050	6m	1	1	6	
82.7242	1.166650	10	-8	2	3		98.0751	1.020050	m	6	2	2	
82.9709	1.162810	1	-2	2	6		98.1788	1.019250	6	1	3	5	
83.2807	1.159270	11	1	3	4		98.5188	1.016640	11m	1	5	2	
83.7032	1.154490	12	4	4	0		98.5188	1.016640	m	-3	5	3	
83.8440	1.152910	27m	2	4	2		98.6775	1.015430	3	-9	1	7	
83.8440	1.152910	m	-7	3	3		98.9438	1.013410	7m	-8	2	7	
84.0821	1.150250	4	-5	1	7		98.9438	1.013410	m	-10	0	6	
84.4623	1.146040	9	-1	3	5		99.1786	1.011640	7m	-1	5	3	
84.8244	1.142070	28m	5	3	1		99.1786	1.011640	m	7	3	0	
84.8244	1.142070	m	-8	2	5		99.6322	1.008250	7	-1	3	6	
85.3627	1.136240	20m	6	2	1		99.7805	1.007150	13m	-2	2	7	
85.3627	1.136240	m	-2	4	4		99.7805	1.007150	m	-1	1	7	
85.8005	1.131560	16	-4	4	4		99.9863	1.005630	3	-4	0	8	
85.9920	1.129530	11	-7	3	2		100.7166	1.000300	12m	-9	1	1	
86.1266	1.128110	10m	-9	1	4		100.7166	1.000300	m	4	4	2	
86.1266	1.128110	m	-8	2	2		101.5418	0.994393	5m	-8	0	8	
86.6851	1.122270	12m	0	0	6		101.5418	0.994393	m	3	1	5	
86.6851	1.122270	m	4	2	3		101.8764	0.992032	5	3	3	4	
87.1965	1.117000	6	3	3	3		102.1379	0.990201	7m	-5	3	7	
87.3031	1.115910	9	-9	1	5		102.1379	0.990201	m	8	2	0	
87.5922	1.112970	3	-7	1	7		102.6972	0.986324	9m	6	4	0	
87.9513	1.109350	2	-9	1	3		102.6972	0.986324	m	4	2	4	
88.1431	1.107430	6	-3	1	7		103.0227	0.984092	4	3	5	1	
88.7348	1.101570	6	-7	3	5		104.2301	0.975970	2	-9	3	4	
89.0946	1.098050	7	6	0	2		105.0012	0.970909	10m	-4	4	6	
89.4061	1.095030	8	-5	3	6		105.0012	0.970909	m	-3	5	4	
89.7568	1.091660	6	1	5	0		105.3120	0.968896	6	-10	2	5	

Продовж. дод. А

А.2 – Стануму (IV) оксид (SnO_2)

Продовж. дод. А

А.3 – Стануму (II) оксид (SnO)

01-072-1012

May 26, 2016 11:44 AM (User1)

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Sn O
 Empirical Formula: O Sn Weight %: O11.88 Sn88.12 Atomic %: O50.00 Sn50.00 ANX: AX
 Compound Name: Tin Oxide

Radiation: CuK α 1 λ : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated Ilc: 15.3

SYS: Tetragonal SPGR: P4/nmm (129)

Author's Cell [AuthCell a: 3.8029(5)Å AuthCell c: 4.8382(8)Å AuthCell Vol: 69.97Å³ AuthCell Z: 2.00
 AuthCell MolVol: 34.98] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 1.272] Dcalc: 6.393g/cm³ Dstruc: 6.39g/cm³
 SSIFOM: F(30) = 999.9(0.0001, 33) R-factor: 0.043

Space Group: P4/nmm (129) Molecular Weight: 134.69

Crystal Data [XtlCell a: 3.803Å XtlCell b: 3.803Å XtlCell c: 4.838Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00°

XtlCell γ : 90.00° XtlCell Vol: 69.97Å³ XtlCell Z: 2.00]

Crystal Data Axial Ratio [c/a: 1.272 a/b: 1.000 c/b: 1.272]

Reduced Cell [RedCell a: 3.803Å RedCell b: 3.803Å RedCell c: 4.838Å RedCell α : 90.00°

RedCell β : 90.00° RedCell γ : 90.00° RedCell Vol: 69.97Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tP4.00 Prototype Structure: Pb O Prototype Structure (Alpha Order): O Pb

LPF Prototype Structure: Pb O,tP4,129 LPF Prototype Structure (Alpha Order): O Pb

Subfile(s): ICSD Pattern, Inorganic, Primary Pattern, Metals & Alloys, Common Phase, Forensic

Entry Date: 11/20/2008 Last Modification Date: 01/19/2011

References:

Type Reference

Primary Reference Calculated from ICSD using POWD-12++ (2004).

Structure *Tin(II) oxide: Structure refinement and thermal expansion*. Pannetier, J., Denes, G. Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 36, 2763 (1980).

ANX: AX. Analysis: O1 Sn1. Formula from original source: Sn O. ICSD Collection Code: 16481.
 Database Comments: Calculated Pattern Original Remarks: New refinement based on previously measured intensities. Cell expansion up to 593 K reported. Litharge structure type. Wyckoff Sequence: c a(P4/MMM2). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (54) - 01-072-1012 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
18.3219	4.838200	46	0	0	1		79.1120	1.209550	11	0	0	4		115.5608	0.910486	1	1	1	5	
29.8592	2.989850	999	1	0	1		79.6616	1.202580	33	3	1	0		116.4621	0.906022	32	4	1	1	
33.2910	2.689060	273	1	1	0		81.9061	1.175210	30	2	2	2		117.8748	0.899226	17	2	2	4	
37.1343	2.419100	97	0	0	2		82.3291	1.170240	68	2	1	3		118.4873	0.896352	7	3	3	0	
38.2609	2.350420	2	1	1	1		83.8672	1.152650	3	1	0	4		121.0399	0.884843	14	4	0	2	
44.3429	2.041130	7	1	0	2		86.6322	1.122820	1	3	0	2		121.5300	0.882717	30	3	2	3	
47.7950	1.901450	152	2	0	0		88.5794	1.103100	21	1	1	4		123.3389	0.875095	1	3	0	4	
50.7197	1.798450	244	1	1	2		91.3359	1.076860	60	3	1	2		126.5535	0.862393	3m	2	0	5	
51.6040	1.769690	7	2	0	1		96.7417	1.030530	44	3	2	1		126.5535	0.862393	m	4	1	2	
57.3817	1.604470	256	2	1	1		98.0092	1.020560	24	2	0	4		129.1718	0.852607	24	3	1	4	
62.0299	1.494930	77	2	0	2		101.2291	0.996617	19	3	0	3		129.8718	0.850354	18	4	2	0	
62.5033	1.484740	90	1	0	3		102.7900	0.985686	3	2	1	4		132.6584	0.841039	29	2	1	5	
67.2348	1.391290	3	2	1	2		105.5072	0.967640	1	0	0	5		132.8235	0.840509	22	3	3	2	
67.6882	1.383070	7	1	1	3		105.6329	0.966834	1	3	2	2		133.7700	0.837517	1	4	2	1	
69.9053	1.344530	38	2	2	0		106.0683	0.964062	3	3	1	3		140.2738	0.819005	1	4	0	3	
72.9695	1.295440	2	2	2	1		108.2315	0.950725	10	4	0	0		145.5880	0.806367	3	0	0	6	
77.5531	1.229920	2	2	0	3		110.4514	0.937759	15	1	0	5		147.5487	0.802234	25	4	2	2	
77.8296	1.226240	43	3	0	1		111.3185	0.932884	1	4	0	1		148.3381	0.800648	28	4	1	3	

A.5 – Аргентум (Ag)

00-002-1098

May 26, 2016 11:45 AM (User1)

Status Deleted QM: Low-Precision (O) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ag
Empirical Formula: Ag Weight %: Ag100.00 Atomic %: Ag100.00 Compound Name: Silver

Radiation: CuK α λ : 1.5418Å

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)

Author's Cell [AuthCell a: 4.0772Å AuthCell Vol: 67.78Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MoVol: 16.95]
Dcalc: 10.571g/cm³ Dmeas: 10.1g/cm³ SS/FOM: F(5) = 5.8(0.144, 6) Melting Point: 1233.5 K

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 107.87

Crystal Data [XtiCell a: 4.077Å XtiCell b: 4.077Å XtiCell c: 4.077Å XtiCell α: 90.00° XtiCell β: 90.00° XtiCell γ: 90.00° XtiCell Vol: 67.78Å³ XtiCell Z: 4.00]

Crystal Data Axial Ratio [alb: 1.000 c/lb: 1.000]

Reduced Cell [RedCell a: 2.883Å RedCell b: 2.883Å RedCell c: 2.883Å RedCell α: 60.00°
RedCell β: 60.00° RedCell γ: 60.00° RedCell Vol: 16.94Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cF4.00 Subfile(s): Common Phase, Inorganic, Metals & Alloys, Deleted Pattern, Forensic
Last Modification Date: 01/11/2011 Cross-Ref PDF #'s: 04-001-2617

References:

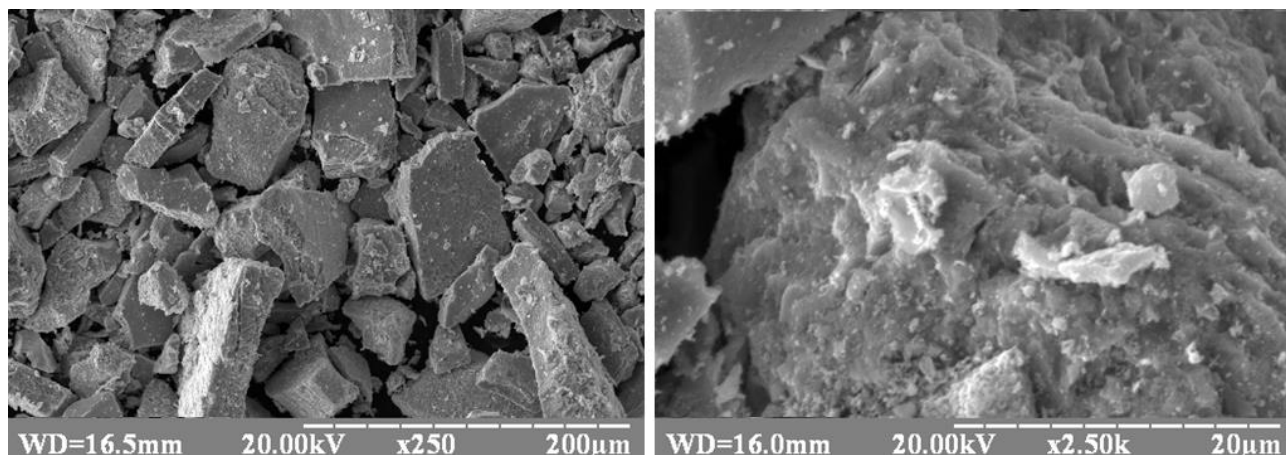
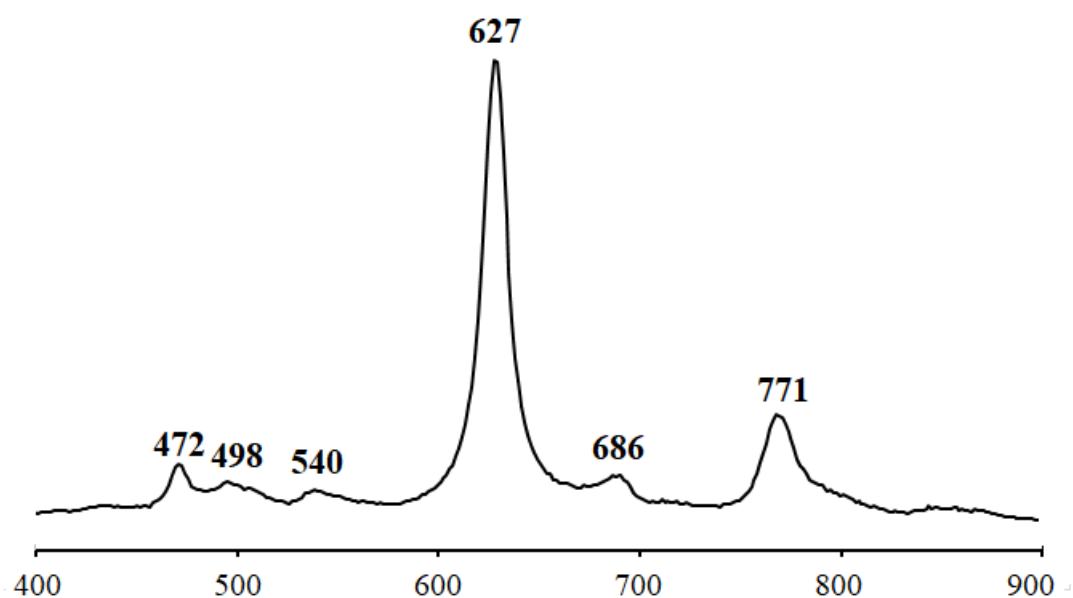
Type	Reference
Primary Reference	British Museum (Natural History).
Unit Cell	Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.

Database Comments: Color: Silver white. Deleted Or Rejected By: Delete: Weissmann parcel of September 1958. Melting Point: 1233.5 K.

d-Spacings (8) - 00-002-1098 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056Å

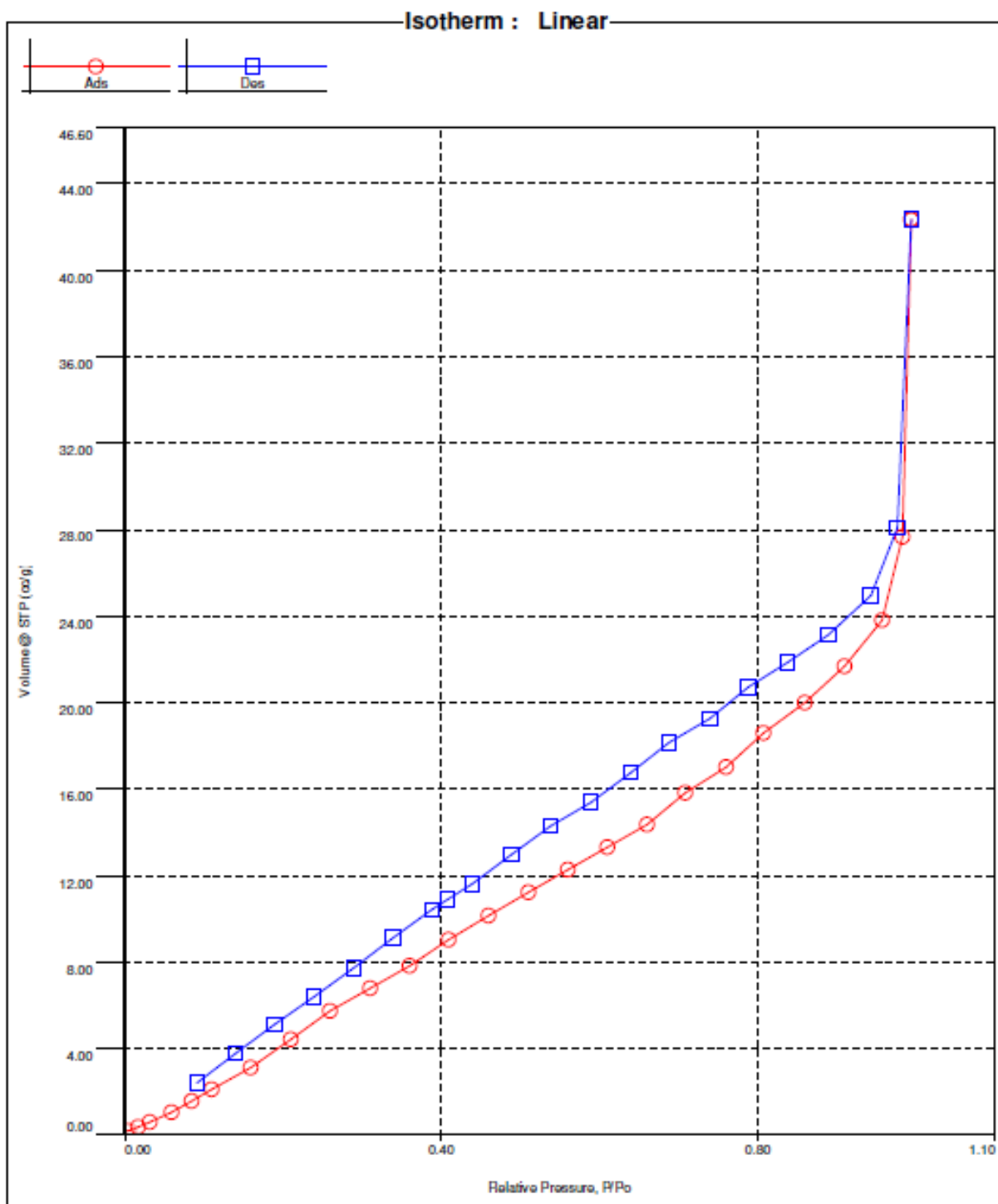
[illegible]

Додаток Б

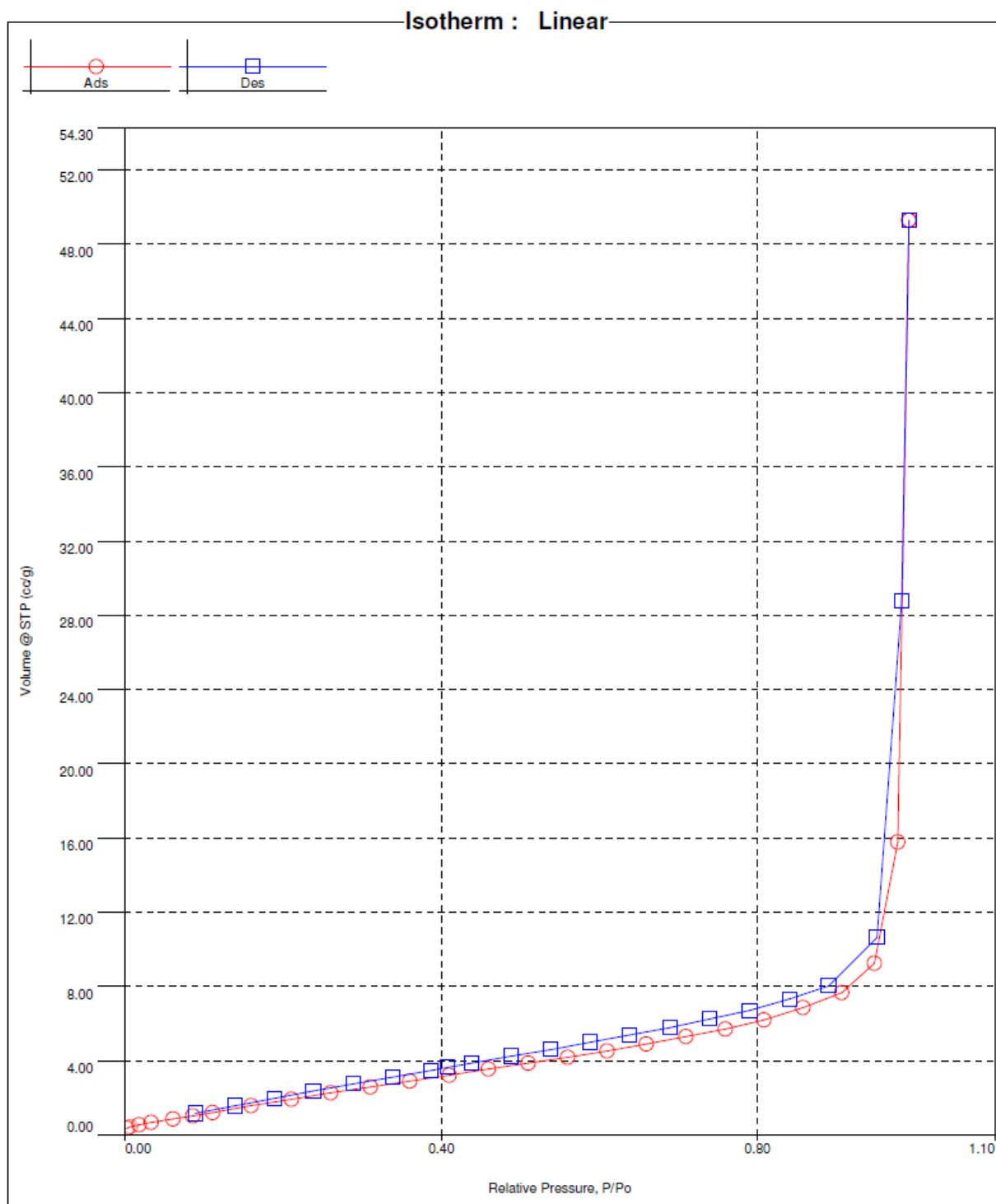
Результати досліджень стануму (IV) оксиду, синтезованого зі стануму (IV) ізопропоксидуБ.1 – ПЕМ-зображення зразків зразку 3ISnO_2 Б.2 – Раман спектр зразку 3ISnO_2 

Додаток В

Ізотерми адсорбції/десорбції стануму (IV) оксиду

В.1 – Ізотерма адсорбції/десорбції азоту на 1D частинках SnO_2 

Продовж. дод. В

В.2 – Ізотерма адсорбції/десорбції азоту на сферичних частинках SnO_2 

Додаток Г

Список публікацій здобувача

1. Нагірняк С.В., Донцова Т.А., Астрелін І.М., Алексєєв О.Ф., Романенко Ю.М. (2012). Синтез і характеристика нанодисперсних порошків оксиду стануму (IV) з оксалату стануму (II). Наукові вісті НТУУ «КПІ». Хімічні технології, 2, 151-155 (Особистий внесок – проведення синтезу нанодисперсних порошків SnO_2 та аналіз даних, одержаних при визначенні їх структури і морфології).
2. Dontsova T.A., Ivanenko I.M., Astrelin I.M., Nagirnyak S.V. (2014). Stabilization of nanoscale tin (IV) oxide on the surface of carbon nanotubes. Journal of Electrical Engineering, 2, 34-38 (Особистий внесок – проведення синтезу нанокompозитів SnO_2 з вуглецевими нанотрубками та аналіз даних, одержаних при визначенні їх структури і морфології).
3. Nagirnyak, S.V., Dontsova T.A., Astrelin I.M. (2015). One-dimensional tin (IV) oxide nanostructures as gas-sensing materials. Наукові вісті НТУУ «КПІ». Хімічні технології, 5, 119-128 (Особистий внесок – критичний аналіз наноструктур SnO_2 для застосування в чутливих шарах газових сенсорів).
4. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2016). Синтез и свойства допированного и недопированного станума (IV) оксида. Journal of Scientific Research, 1(13)-V.ІІ, 881-889 (Особистий внесок – проведення досліджень оптичних властивостей немодифікованого та модифікованих аргентумом порошків SnO_2).
5. Nagirnyak, S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A., Astrelin I.M. (2016). The effect of the synthesis conditions on morphology of tin (IV) oxide obtained by vapor transport method. Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications, 183, 331-342 (Особистий внесок – обговорення результатів, написання статті).
6. Nagirnyak S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A., Astrelin I.M. (2016). Synthesis and characteriyation of tin (IV) oxide obtained by chemical vapor deposition method. NanoScale Research Letters, 11:343, 1-7 (Особистий внесок – обговорення результатів, написання статті).

Продовж. дод. Г

7. Nagirnyak S., Zhorov V., Dontsova T., Astrelin I. (2016). Electrical properties of pure and Ag-doped SnO_2 nanostructures obtained by chemical vapor deposition technique. *Nano Studies*, 13, 233-240 (Особистий внесок – проведення досліджень електричних характеристик немодифікованого та модифікованих аргентумом порошків SnO_2).
8. Dontsova T.A., Nagirnyak S.V., Zhorov V.V., Yasiievych Y.V. (2017). SnO_2 nanostructures: effect of processing parameters on their structural and functional properties. *NanoScale Research Letters*, 12:332, 1-7 (Особистий внесок – проведення синтезу нанодисперсних порошків SnO_2 , аналіз даних, одержаних при визначенні їх структури і морфології, проведення досліджень електричних характеристик синтезованих порошків SnO_2).
9. Nagirnyak S., Dontsova T. (2017). Effect of modification/doping on gas sensing properties of SnO_2 . *Nano Research & Applications*, 2:8, 1-5 (Особистий внесок – критичний аналіз наукових публікацій щодо впливу та механізмів допуювання і модифікування на сенсорні властивості SnO_2).
10. Пат. на корисну модель 73357, UA, МПК C01G 19/00. Спосіб синтезу нанокompозиту оксид стануму (IV) – багатошарові вуглецеві нанотрубки (БШВНТ): Донцова Т.А. (UA), Іваненко І.М. (UA), Астрелін І.М. (UA), Нагірняк С.В. (UA), Гамдзій М.О. (UA), Кузьменко В.В. (UA). – заявл. 16.02.2012, опубл. 25.09.2012, бюл. №18. – 5 с (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні формули винаходу).
11. Пат. на корисну модель 98761, UA, МПК C01G 19/00. Спосіб синтезу нанодисперсного стануму (IV) оксиду: Нагірняк С.В. (UA), Донцова Т.А. (UA), Астрелін І.М. (UA). – заявл. 17.10.2014, опубл. 12.05.2015, бюл. №9. – 6 с (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні формули винаходу).

Продовж. дод. Г

12. Пат. на корисну модель 110032, UA, МПК C01G 19/02. Спосіб синтезу одновимірних наноструктур стануму (IV) оксиду.: Люц В.А. (UA), Нагірняк С.В. (UA), Донцова Т.А. (UA). – заявл. 09.03.2016, опубл. 26.09.2016, бюл. №18. – 4 с (Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних

13. Nagirnyak, S.V., Dontsova T.A. (2015). Ways for improvement selectivity of semiconductor gas sensors. Молодий вчений, 10(25)-1, 15-17 (Особистий внесок – критичний аналіз наукових публікацій щодо шляхів покращення чутливості напівпровідникових газових сенсорів).

14. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2015). Оптичні властивості наночастинок стануму (IV) оксиду, отриманих CVD методом. Молодий вчений, 12(27)-1, 61-64 (Особистий внесок – проведення синтезу нанодисперсних порошків SnO₂ та аналіз даних, одержаних при визначенні їх структурних та оптичних властивостей).

15. Nagirnyak S., Dontsova T. (2017). Gas sensor device creation. IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017), P.1, 333-336 (Особистий внесок – критичний аналіз наукових публікацій щодо технології створення сенсорних елементів).

16. Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2011). Синтез і структура нанокompозитів оксид олова - багатошарові вуглецеві нанотрубки. *Збірка тез доповідей 5 Міжнародної конференції "Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур"*, Харків, 163-165.

17. Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2012). Синтез ультрадисперсного оксиду стануму (IV) золь-гель -методом. *Збірка тез доповідей IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 45.

18. Нагірняк С.В., Донцова Т.А., Иваненко И.Н. (2012). Синтез нанодисперсного оксида олова термическим методом. *Сборник тезисов докладов Международной молодежной конференции Нано и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах*, Россия, Казань.

19. Нагірняк С.В., Донцова Т.А., Іваненко І.М. (2013). Вплив сульфуру на питому площу поверхні порошоків стануму (IV) оксиду. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології"*, Дніпропетровськ, 35-36.
20. Nagirnyak S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A. (2014). Fabrication of SnO_2 from SnC_2O_4 by chemical vapor deposition. *Abstract Book of 2nd International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, Lviv, 238.
21. Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2014). Газові сенсори на основі 1D наноструктур. *Збірка тез доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції "Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво"*, Шостка, 109-110.
22. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2014). Синтез монокристалічного оксиду стануму (IV) CVD методом. *Збірка тез доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції "Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво"*, Шостка, 105.
23. Nagirnyak S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A. (2015). Characterization of SnO_2 obtained using different precursors by CVD method. *Збірка тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології"*, Дніпропетровськ, 13-14.
24. Nagirnyak, S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A. (2015). Synthesis of one dimensional SnO_2 nanostructures by chemical vapor deposition. *Збірка тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології"*, Дніпропетровськ, 17-18.
25. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2015). Синтез 1D структур стануму (IV) оксиду. *Збірка тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології"*, Дніпропетровськ, 151.

Продовж. дод. Г

26. Nagirnyak, S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A. (2015). The temperature influence on the morphology of SnO₂ nanostructures obtained by vapor transport method. *Abstract Book of 3rd International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, Lviv, 154.

27. Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2016). Засоби моніторингу газового середовища на основі одновимірних структур SnO₂. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 24.

28. Жоров В.В., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2016). Розробка стенду для дослідження чутливих шарів металоксидних газових сенсорів. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 34.

29. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. (2016). Одержання одновимірних структур стануму (IV) оксиду. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 53.

30. Nagirnyak S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A. (2016). Synthesis of 1D SnO₂ nanostructures by chemical vapor deposition. *Abstract Book of 4th International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, Lviv, 171.

31. Nagirnyak S.V., Dontsova T.A. (2016). Multisensory systems based on nanostructured metal oxides. *Abstract Book of 4th International Conference "Nanotechnologies"*, Tbilisi, Georgia.

32. Nagirnyak S.V., Dontsova T.A. (2016). Effect of topology on semiconductor gas sensors performance. *Abstract Book of 5th International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, Chernivtsi.

Апробація результатів дисертації:

1. 5 Міжнародна конференція "Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур" (Харків, 2011, форма участі – публікація тез);

Продовж. дод. Г

2. IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2012, форма участі – публікація тез);
3. Международная молодежная конференция Нано и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах (Россия, Казань, 13.09.2012, форма участі – публікація тез);
4. VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології" (Дніпропетровськ, 2013, форма участі – публікація тез);
5. 2nd International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Lviv, 2014, форма участі – публікація тез);
6. II Міжнародна науково-практична конференція "Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво" (Шостка, 2014, форма участі – публікація тез);
7. VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології" (Дніпропетровськ, 2015, форма участі – публікація тез);
8. 3rd International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Lviv, 2015, форма участі – публікація тез);
9. VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2016, форма участі – публікація тез);
10. 4th International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Lviv, 2016, форма участі – публікація тез);
11. 4th International Conference "Nanotechnologies" (Tbilisi, Georgia, 2016, форма участі – публікація тез);
12. V International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Chernivtsi, 2017, форма участі – публікація тез).

Додаток Д

Акти впровадження

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова Методичної комісії ХТФ
доцент, к.т.н. О.В. Сангінова
«11» червня 2015 р.



«ПОГОДЖЕНО»

Заст. декана з наук. діяльності
професор, д.т.н. О.В. Ліночева
«11» червня 2015 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи
**«СИНТЕЗ СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОГО
ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ»**

Ми, що нижче підписались, засвідчуємо, що лабораторна робота **«СИНТЕЗ СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОГО ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ»**, розроблена аспірантом кафедри ТНР та ЗХТ Нагірняк Світланою Валеріївною та доцентом, канд. хім. наук Донцовою Тетяною Анатоліївною, повністю забезпечена як методично, так і матеріально та використовується у навчальному процесі в курсі **«Сучасні неорганічні технології в промисловості та охороні довкілля»** для студентів II курсу ХТФ, спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин».

Розробники
аспірант кафедри ТНР та ЗХТ
доцент, к.х.н.

Заст. зав. каф. з методичної роботи
доцент, к.х.н.

Зав. лабораторією
кафедри ТНР та ЗХТ

В.о. завідувача кафедри ТНР та ЗХТ
НТУУ «КПІ», доцент, к.т.н.

С.В. Нагірняк
 Т.А. Донцова
 І.М. Іваненко

К.В. Ахмедова

Н.М. Толстопалова

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова Методичної комісії ХТФ

доцент, к.т.н. О.В. Сангінова

 «11» червня 2015 р.

«ПОГОДЖЕНО»

Заст. декана з наук. діяльності

професор, д.т.н. О.В. Лінючева

 «11» червня 2015 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи

**«СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ
МЕТОДОМ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ ПИТОМОЇ ПЛОЩІ ПОВЕРХНІ»**

Ми, що нижче підписались, засвідчуємо, що лабораторна робота **«СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ ПИТОМОЇ ПЛОЩІ ПОВЕРХНІ»**, розроблена аспірантом кафедри ТНР та ЗХТ Нагірняк Світланою Валеріївною та доцентом, канд. хім. наук Донцовою Тетяною Анатоліївною, повністю забезпечена як методично, так і матеріально та використовується у навчальному процесі в курсі **«Сучасні неорганічні технології в промисловості та охороні довкілля»** для студентів II курсу ХТФ, спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин».

Розробники

аспірант кафедри ТНР та ЗХТ

доцент, к.х.н.

С.В. Нагірняк

Т.А. Донцова

Заст. зав. кафею з методичної роботи

доцент, к.х.н.

І.М. Іваненко

Зав. лабораторією

кафедри ТНР та ЗХТ

К.В. Ахмедова

В.о. завідувача кафедри ТНР та ЗХТ

НТУУ «КПІ» доцент, к.т.н.

Н.М. Толстопалова

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор

ТОВ «УКРХІМАНАЛІЗ»

О.В. Кунгурова

«02» 29 листопада 2016 р.**АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ****дослідного зразка – сенсорний елемент на основі стануму (IV) оксиду (CE1) для контролю газового середовища**

Ми, що нижче підписалися, науковий керівник кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ), професор, д.т.н. Астрелін І.М.; аспірант кафедри ТНР та ЗХТ Нагірняк С.В.; доцент кафедри ТНР та ЗХТ, к.х.н. Донцова Т.А.; асистент кафедри ТНР та ЗХТ, к.т.н. Кримець Г.В. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» (НТУУ «КПІ») та генеральний директор Кунгурова О.В. від Товариства з обмеженою відповідальністю «УКРХІМАНАЛІЗ», склали цей акт в тому, що було проведено випробування та впровадження способу контролю газового середовища з використанням дослідного зразка CE1. Контролю підлягали газові середовища повітря на робочому місці з концентрацією ацетону 0-1000 ppm, етанолу 0-1000 ppm.

Спосіб визначення концентрації забруднюючої речовини полягав у вимірюванні опору плівок на основі SnO_2 , що вбудовані в сенсорний елемент.

Результати аналітичного визначення (стандартні методики) концентрації забруднюючих речовин підтвердили дані, що одержані з використанням чутливого елементу CE1.

Висновок: вважати, що дослідний зразок CE1 впроваджено в реальних умовах функціонування виробництва і може бути рекомендовано для розширеного впровадження для контролю газового середовища на вміст ацетону та етанолу виробничих підприємств.

Від НТУУ «КПІ»

І.М. Астрелін (І.М. Астрелін)С.В. Нагірняк (С.В. Нагірняк)Т.А. Донцова (Т.А. Донцова)Г.В. Кримець (Г.В. Кримець)

Від ТОВ «УКРХІМАНАЛІЗ»

О.В. Кунгурова (О.В. Кунгурова)

«ЗАТВЕРДЖУЮ»



Декан

Хіміко-технологічного факультету

НТУУ «КПІ»

Астрелін І.М.

20/10/18 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор

НТЦ «Укрводбезпека»



Баранова Г.І.

20/10/18 р.

АКТ

ДОСЛІДНОГО ВИПРОБУВАННЯ

зразка сенсорного елементу на основі стануму (IV) оксиду (SE2) для контролю газового середовища

Ми, що нижче підписалися, к.х.н., доцент кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології (ТНР, В та ЗХТ) Донцова Т.А., к.т.н., ст. викладач кафедри ТНР, В та ЗХТ, Нижник Т.Ю., аспірант кафедри ТНР, В та ЗХТ, Нагірняк С.В. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. І.Сікорського» (НТУУ «КПІ ім. Сікорського») та к.х.н. завідувача лабораторією Федорова Л.М., головний інженер Майстренко О.В. від Науково-технологічного центру «Укрводбезпека» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування зразка сенсорного елементу на основі Стануму (IV) оксиду (SE2), що використаний для контролю газового середовища у відділі очищення технологічних вод від органічних спиртів. Контролю підлягало газове середовище на робочому місці з концентрацією етилового спирту 0-1000 ppm.

Визначення концентрації парів етилового спирту реалізовувалось шляхом вимірювання опору плівок з SnO_2 , що вбудовані в сенсорний елемент. Значення електричного опору записували через кожні 30 хвилин. Вимірювання проводили в атмосфері газового середовища робочого місця. Результати вимірювань, одержані з використанням чутливого елементу SE2, були підтверджені даними аналітичного способу визначення концентрації парів етилового спирту за стандартною методикою (ГОСТ 12.1.014-84).

Висновок: вважати, що дослідний зразок сенсорного елементу на основі Стануму (IV) оксиду, а саме, SE2 випробувано в умовах функціонування виробництва і може бути рекомендовано до розширеного випробування та впровадження для контролю газового середовища на вміст парів етанолу виробничих підприємств.

Від НТЦ «Укрводбезпека»

Федорова Л.М.

Майстренко О.В.

Від НТУУ «КПІ»

С.В. Нагірняк

Т.А. Донцова

Т.Ю. Нижник